
Aufbau und Inbetriebnahme einer SLM basierten STED-Lithographie

DIPLOMARBEIT

In

Biophysik

von

Julian Hering

durchgeführt am

Fachbereich Physik

der

TU Kaiserslautern

unter Anleitung von

Prof. Dr. Georg von Freymann

Juli 2015

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung und Motivation	1
1.1 Ziele dieser Arbeit	3
1.2 Aufbau dieser Arbeit	4
2 Direktes Laserschreiben	5
2.1 Funktionsprinzip und Arbeitsablauf	5
2.2 Zwei-Photonen Absorption	7
2.3 Auflösung in der optischen Lithographie	9
2.3.1 Das Abbe-Limit	9
2.3.2 Das Rayleigh-Kriterium	10
2.3.3 Das Sparrow-Kriterium	11
2.4 Numerische Berechnung des elektrischen Feldvektors im Fokus	11
2.5 Kombination mit <i>stimulated emission depletion</i>	14
2.5.1 Funktionsprinzip	14
2.5.2 STED-Fokuse	15
3 Methodik	19
3.1 Experimenteller Aufbau	19
3.1.1 Laser	21
3.1.2 Akustooptischer Modulator	23
3.1.3 Räumlicher Lichtmodulator	23
3.1.4 Laserpropagation	25
3.1.5 Relativpositionierung von Probe und Laser	27
3.2 Messung der fokalen Intensitätsverteilung	28
3.2.1 Piezo-System	29
3.2.2 Galvanospiegel-System	29
3.3 Punktspreizfunktion (PSF)	30
3.3.1 Zernike Polynome zur PSF Modulation	30
3.3.2 Algorithmus zur Berechnung von Intensitäts- und Phasen <i>pattern</i>	32
3.4 Probenvor- und -nachbereitung	34
3.5 Rasterelektronenmikroskop und Ionenfeinstrahlanlage	34
4 DLW und STED-DLW im Vergleich	37
4.1 Unterdrückung der Polymerisation	37
4.2 Etablierte Abregungsfokuse	40
4.2.1 <i>Doughnut</i> -Abregungsfokus	41
4.2.2 <i>Bottleshape</i> -Abregungsfokus	43
4.3 Multifokus	47
4.3.1 Multifokus lateral	47

4.3.2 Multifokus axial	49
4.4 Beeinflussung des Photolacks	53
4.5 Einfluss des Galvanospiegel-Systems	54
5 Zusammenfassung und Ausblick	57
Anhang	59
Literatur	63

Abkürzungsverzeichnis

1PA	<i>one-photon absorption</i> , ein-Photonen Absorption
2PA	<i>two-photon absorption</i> , zwei-Photonen Absorption
AOM	akustooptischer Modulator
CCD	<i>charged-coupled device</i>
cw	<i>continuous wave</i> , Dauerstrich
DBR	<i>distributed bragg reflectors</i> , Bragg-Spiegel
DETC	7-(Diethylamino)-3-(2-thienylcarbonyl)-2H-1-benzopyran 2-one
DLS	direktes Laserschreiben
DLW	<i>direct laser writing</i>
FFT	<i>fast Fourier transform</i>
FIB	<i>focused ion beam</i> , Ionenfeinstrahlanlage
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektrometer
FWHM	<i>full width at half maximum</i> , Halbwertsbreite
GSA	<i>amplitude Gerchberg-Saxton algorithm</i>
GSA3D	<i>amplitude Gerchberg-Saxton algorithm in three dimensions</i>
GSP	<i>phase-only Gerchberg-Saxton algorithm</i>
GSW	<i>weighted Gerchberg-Saxton algorithm</i>
ISC	<i>inter-system crossing</i>
LCOS	<i>liquid-crystal on silicone</i>
OPO	optisch parametrischer Oszillator
OPSL	<i>optically pumped semiconductor laser</i> , optisch gepumpter Halbleiterlaser
PETA	2-(Hydroxymethyl)-2-[[1-oxoallyl]oxy]methyl]-1,3-propanediyl diacrylate
PSF	<i>point spread function</i> , Punktspreizfunktion
SEM/REM	..	<i>scanning electron microscopy</i> /Rasterelektronenmikroskop
SLM	<i>spatial light modulator</i> , räumlicher Lichtmodulator
STED	<i>stimulated emission depletion</i>
TEM	transversalelektromagnetische Mode
Ti:Sa	Titan-Saphir

1 Einleitung und Motivation

Das direkte Laserschreiben/direct laser writing (DLS/DLW) ist eine präzise Methode um nahezu beliebige dreidimensionale Mikro- und Nanostrukturen zu erzeugen^[1] (Beispiele in Abbildung 1.1). Es handelt sich dabei um das bisher einzige direkte 3D Produktionsverfahren mit einer Auflösung im Bereich einiger hundert Nanometern, welches sich nicht der Überlagerung von planaren 2D Strukturen oder dem Freilegen/Ätzen bestimmter Bereiche bedient, wie z.B. bei der Elektronenstrahlolithographie o.ä.

Beim hier verwendeten direkten Laserschreiben wird ein Laser in einen (negativen) Photo-lack fokussiert, welcher die Photonenenergie im Fokus absorbiert. In der Folge kommt es zu chemischen Reaktionen, die letztlich zur Aushärtung (Polymerisation) des Lacks führen.

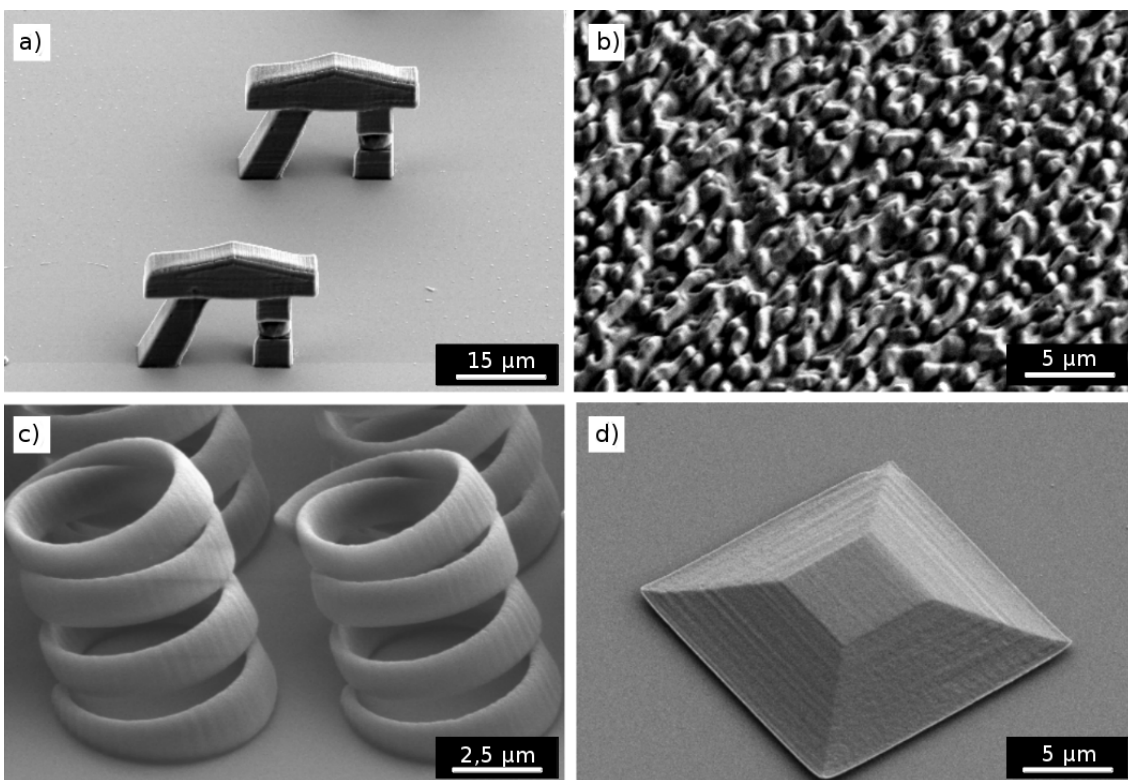


Abbildung 1.1: DLW-Strukturen. Elektronenmikroskopische Aufnahmen a) des Universitätslogos der TU Kaiserslautern, b) eines Rauigkeitsnormals, c) von spiralförmigen Strukturen und d) einer Pyramide.

Eine Relativbewegung von Laser und Probe führt zur Polymerisation an definierten Stellen, wodurch nahezu beliebige Strukturen generiert werden können. Durch einen Entwicklungsvorgang wird der überschüssige, nicht polymerisierte Lack entfernt^[1-3]. Die so entstandenen Fabrikate finden eine breite Anwendung z.B. zur Oberflächenstrukturierung (Abb. 1.1 b) und d)), als polymere Wellenleiter zur optischen Verbindung auf Multi-Chip Modulen^[4,5], als photonische Kristalle^[6-9], Zellgerüste^[10-12] u.v.m.

Da es sich beim DLS um ein optisches Lithographieverfahren handelt, wird die Auflösung durch die verwendete Wellenlänge und damit durch Beugung begrenzt, was eine Produktion von beliebig kleinen Strukturen verhindert. Herstellbare minimale Objektdetails im Bereich von 200 nm^[13,14] lassen somit eine Kategorisierung des DLSs als Nanotechnologie mit Vorsicht genießen. Unter den Begriff Nanobereich fallen im Allgemeinen Objektgrößen, die kleiner sind als 100 nm^[3]. Um noch kleinere und besser aufgelöste 3D Strukturen generieren zu können, muss der durch Abbe (Gl. 1.1) beschriebene minimale Abstand zweier Punkte a_{xy}^{Abbe} und damit die Auflösung ($1/a_{xy}^{Abbe}$) weiter verbessert werden^[15].

$$a_{xy}^{Abbe} = \frac{\lambda}{2 n \sin(\alpha)} = \frac{\lambda}{2 NA} \quad (1.1)$$

λ = verwendete Wellenlänge

n = Brechungsindex

α = halber Öffnungswinkel des Objektivs

$NA = n \sin(\alpha)$, Numerische Apertur

Um dies zu erreichen, kombiniert man den Polymerisationslaser zusätzlich mit einem abregenden Laser. Letzterer führt zu stimulierter Emission im Photolack und unterbindet dadurch dessen Aushärtung (*stimulated emission depletion*, STED)^[3]. Weist der abregende Laser eine Intensitätsverteilung im Fokus auf, welche bei Überlagerung mit dem anregenden Strahl das resultierende effektive Anregungsvolumen verkleinert, können dadurch die Auflösung erhöht und feinere Strukturdetails erreicht werden.

Das Prinzip der Abregung bestimmter Moleküle führt in der Mikroskopie bereits seit einigen Jahren zu einer deutlichen Erhöhung der Auflösung und wurde von Stefan W. Hell im Jahre 1994 erstmals theoretisch beschrieben^[17,18]. Bereits fünf Jahre später gelang ihm der experimentelle Nachweis diese Hypothese^[19,20]. Dabei untersuchte er das Verhalten fluoreszierender Moleküle unter dem gleichzeitigen Einfluss eines anregenden und eines abregenden Lasers. Durch geeignete stimulierende Lasermoden erzielte er eine deutlich verbesserte Auflösung gegenüber anderen Mikroskopieverfahren^[21-25]. In der Folge bildete sich ein breites Anwendungsspektrum^[26], angefangen bei der Fluoreszenzmikroskopie, über hochauflösende Bilder für die medizinische Forschung^[27] bis hin zur 3D Lithographie^[28]. 2014 wurde Stefan W. Hell „for the development of super-resolved fluorescence microscopy“ der Nobelpreis für Chemie verliehen^[29] (s. Abschnitt 2.5).

Da der Anregungslaser entlang der optischen Achse (axial) elongiert ist (s. Abschnitt 2.4), müssen die Lasermoden für stimulierte Emission in der 3D Lithographie neben der Ebene senkrecht zur optischen Achse (lateral) zusätzlich auch axial eine Verbesserung der Auflösung mit sich bringen, um entscheidene Fortschritte in der Realisierung von Nanostrukturen zu erzielen. Sie können entweder mittels starrer Phasenmasken^[3] oder durch variable Hologramme auf einem räumlichen Lichtmodulator^[30] (*spatial light modulator*, SLM) generiert werden. Letzterer bringt den Vorteil, dass viele verschiedene Moden erzeugt werden können, ohne neue Optiken herstellen oder den Strahlengang verändern zu müssen. Außerdem können diese Moden in allen Raumrichtungen verschoben oder verdreht und Aberrationen (= Fehler der Wellenfront) dynamisch kompensiert werden. Die Berechnung der entsprechenden digitalen Hologramme für den SLM erfolgt i.d.R. analytisch und stellt für den heutigen Stand der Technik keinerlei Probleme dar. Somit lässt sich der 3D DLW-STED-Aufbau für verschiedenste Anwendungen mit unterschiedlichen An- und Abregungsmoden zur Strukturoptimierung nutzen.

Minimale Polymerdetails von 55 nm und Auflösungen von 120 nm wurden in Kombination mit STED bereits erreicht^[28].

1.1 Ziele dieser Arbeit

Der bereits verwendete DLW-Aufbau soll um einen STED-Laser ergänzt werden, mit dem zunächst die Polymerisation des Photolacks vollständig unterdrückt werden soll.

Bisher haben sich im Wesentlichen zwei STED-Moden als vielversprechend für die Verbesserung von Auflösung und Linienbreite etabliert: Die „*doughnut-Mode*“^[16] und die sog. „*bottle-leshape-Mode*“^[3] (vgl. Abschnitt 2.5.2). Es gilt somit diese Moden mithilfe von räumlichen Lichtmodulatoren möglichst gut zu generieren und mit dem Anregungsfokus exakt zu überlagern. Dafür wird ein Programm entwickelt, welches ein schnelles Visualisieren der jeweiligen Lasermoden ermöglicht und deren Positionen auf wenige Nanometer genau bestimmen kann. Durch den Strahlengang verursachte Aberrationen können dadurch unter geringem Zeitaufwand beobachtet, korrigiert und somit die Hologramme optimiert werden.

Eine Verbesserung der Auflösung und minimaler Polymerisationsquerschnitte (Linienbreite) soll zunächst mit den beiden Standard STED-Moden untersucht werden.

Des Weiteren ist die Realisierung bislang nicht evaluierter STED-Moden wünschenswert, um eventuell noch höhere Auflösungen bzw. noch kleinere Strukturgrößen zu erreichen. Mithilfe dieser Moden soll neben stimulierter Emission außerdem der Einfluss des stimulierenden Lasers auf den Photolack hinsichtlich weiterer Prozesse untersucht werden.

Zudem ist das Verhalten der verwendeten Galvanospiegel für die unterschiedlichen Wellen-

längen von großem Interesse. Daher gilt es, die Auslenkung der beiden Laser zu vergleichen. Sollten beide Moden in der fokalen Ebene ortsgleich fokussiert werden, wäre es möglich mit dem Galvanospiegel-System STED-DLW zu betreiben und dadurch in äußerst kurzer Zeit sehr hoch aufgelöste Nanostrukturen zu erzeugen.

1.2 Aufbau dieser Arbeit

In Kapitel zwei wird zunächst das DLW in seinen Grundprinzipien vorgestellt. Es wird auf die zugrunde liegende Theorie und die Grenzen hinsichtlich Auflösung und Strukturgröße eingegangen. Um diese Grenzen zu durchbrechen wird das Prinzip der stimulierten Emission theoretisch eingeführt und erläutert. Des Weiteren wird ein Algorithmus zur theoretischen Berechnung der Intensitätsverteilungen im Fokus vorgestellt.

In Kapitel drei wird der DLW-Aufbau im Detail mit sämtlichen relevanten Komponenten vorgestellt. Dieser Aufbau wird auf das STED-Setup übertragen. Es wird die Erzeugung und Optimierung der gewünschten Lasermoden mithilfe von räumlichen Lichtmodulatoren erläutert und Möglichkeiten zur Visualisierung dieser Moden aufgezeigt.

In Kapitel vier werden die experimentellen Ergebnisse präsentiert. Es wird generell die Unterdrückung der Polymerisation im Photolack nachgewiesen und der Einfluss verschiedener Abregungsmoden auf die Strukturgröße und -qualität, sowie auf die Auflösung untersucht. Des Weiteren wird im Hinblick auf ein schnelles Galvanospiegel-STED-DLW-System das Auslenkverhalten der beiden Laserstrahlen relativ zueinander analysiert. Auch die zugrunde liegenden Prozesse im Photolack sollen näher charakterisiert und verstanden werden.

Kapitel fünf zieht aus den im vorherigen Kapitel gewonnenen Ergebnissen die entsprechenden Schlussfolgerungen und gibt einen Ausblick über vielversprechende weiterführende Forschungsrichtungen auf diesem Gebiet.

2 Direktes Laserschreiben

Dieses Kapitel behandelt die prinzipielle Technik des direkten Laserschreibens und dessen zugrunde liegenden physikalischen Aspekte. Es werden sowohl die Grenzen der Methodik als auch das Prinzip der stimulierten Emission zur Abregung und deren Kombination zur Überwindung dieser Grenzen vorgestellt. Außerdem soll eine etablierte Möglichkeit der theoretischen Berechnung der Fokusse erläutert werden.

2.1 Funktionsprinzip und Arbeitsablauf

Das Setup zum direkten Laserschreiben ist in seiner fundamentalsten Form sehr überschaubar: Es benötigt lediglich einen Laser, der ein Objektiv hoher numerischer Apertur mit einer bestimmten Intensität vollständig ausleuchtet. Dieses Objektiv fokussiert den Strahl in einen (Negativ-) Photolack, welcher dadurch polymerisiert und durch Einlagerung in die amorphe Substratstruktur und Wechselwirkungskräfte fest an den Untergrund bindet (Abb. 2.1). Sind Photolack und Laserfokus relativ zueinander beweglich, können verschiedenste dreidimensionale Strukturen erzeugt werden. Durch einen Entwicklungsvorgang, meist Isopropanol und Wasser, werden die polymerisierten Bereiche freigelegt und können bei Bedarf z.B. beschichtet werden^[3,31]. Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete radikalbasierte Negativ-Photolack IP-L 780 (Nanoscribe GmbH) besteht im Wesentlichen aus zwei Komponenten: Dem Photoinitiator 7-(Diethylamino)-3-(2-thienylcarbonyl)-2H-1-benzopyran 2-one (kurz: DETC) und dem Monomer 2-(Hydroxymethyl)-2-[[1-oxoallyl]oxy]-methyl-1,3-propanediyl diacrylate (kurz: PETA) (Abb. 2.2). Bei Belichtung wird von der Ketongruppe (C=O) am Thiofenring des Photoinitiators via zwei-Photonen Absorption (*two-photon absorption*, 2PA) die Energie des Lasers absorbiert. Durch diese Energiezufuhr spaltet sich der Photoinitiator in zwei Radikale^[33,34], von denen eines wiederum ein PETA-Molekül bindet. Dabei wird eine C-C-Doppelbindung zu einer Einfachbindung aufgebrochen, was eine weitere Monomeranlagerung ermöglicht. So setzt sich die Polymerisation bis zur Terminierung durch z.B. Sauerstoffmoleküle oder andere Inhibitoren fort^[31]. Da PETA über mehrere Acryl-Gruppen verfügt, verläuft diese Polymerisation nicht zwangsläufig kettenförmig, sondern Quervernetzungen zu einem komplexen Polymer-Netzwerk sind ebenso möglich. Erreicht

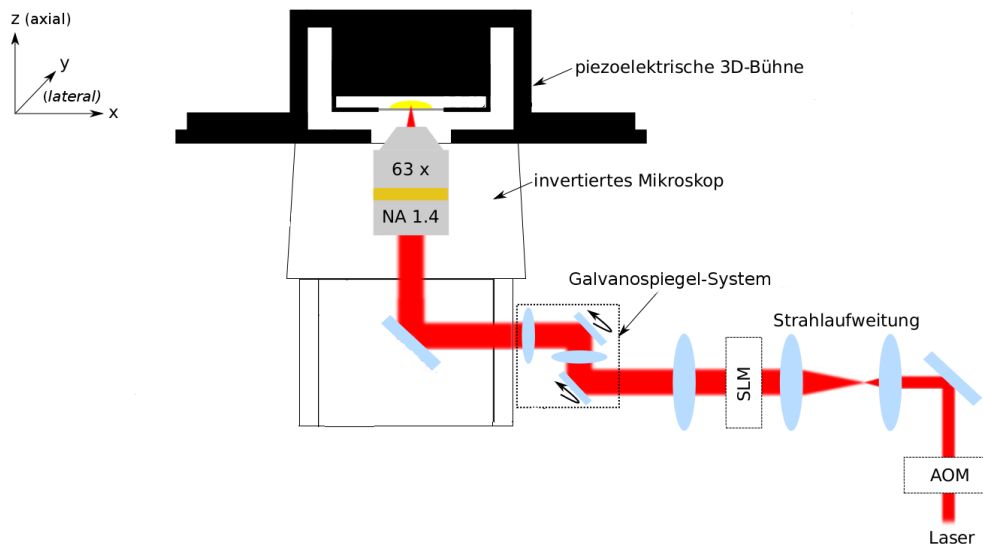


Abbildung 2.1: DLW-Setup. Die Leistung eines Lasers wird mithilfe eines AOMs (s. Abschnitt 3.1.2) kontrolliert. Nach einer Strahlaufweitung erfolgt durch einen SLM (s. Abschnitt 3.1.3) die Generierung des Anregungsfokus, welcher durch ein invertiertes Mikroskop in den Photolack fokussiert wird. Durch bewegliche Galvanospiegel oder die piezoelektrische 3D Bühne können Laserstrahl und Probe relativ zueinander bewegt und nahezu beliebige 3D Strukturen erzeugt werden. Modifiziert nach [32].

die molekulare Masse der Struktur einen bestimmten Schwellenwert, ist das Gebilde nicht mehr löslich und der anschließende Entwicklungsvorgang führt zu dem gewünschten Ergebnis (Abb. 2.3)^[3]. Die so generierten finalen Strukturen können daraufhin durch diverse weitere Prozesse wie z.B. durch Atomlagendeposition (ALD)^[35] beschichtet und für verschiedenste Anwendungen verwendet werden.

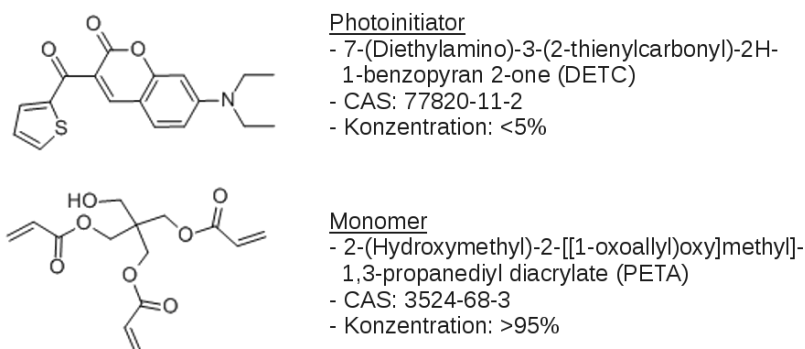


Abbildung 2.2: Photolack Komponenten. Der Photolack IP-L 780 von Nanoscribe besteht zu einem geringen Anteil aus dem Photoinitiator DETC (oben) und hauptsächlich aus dem Monomer PETA (unten)^[33,34].

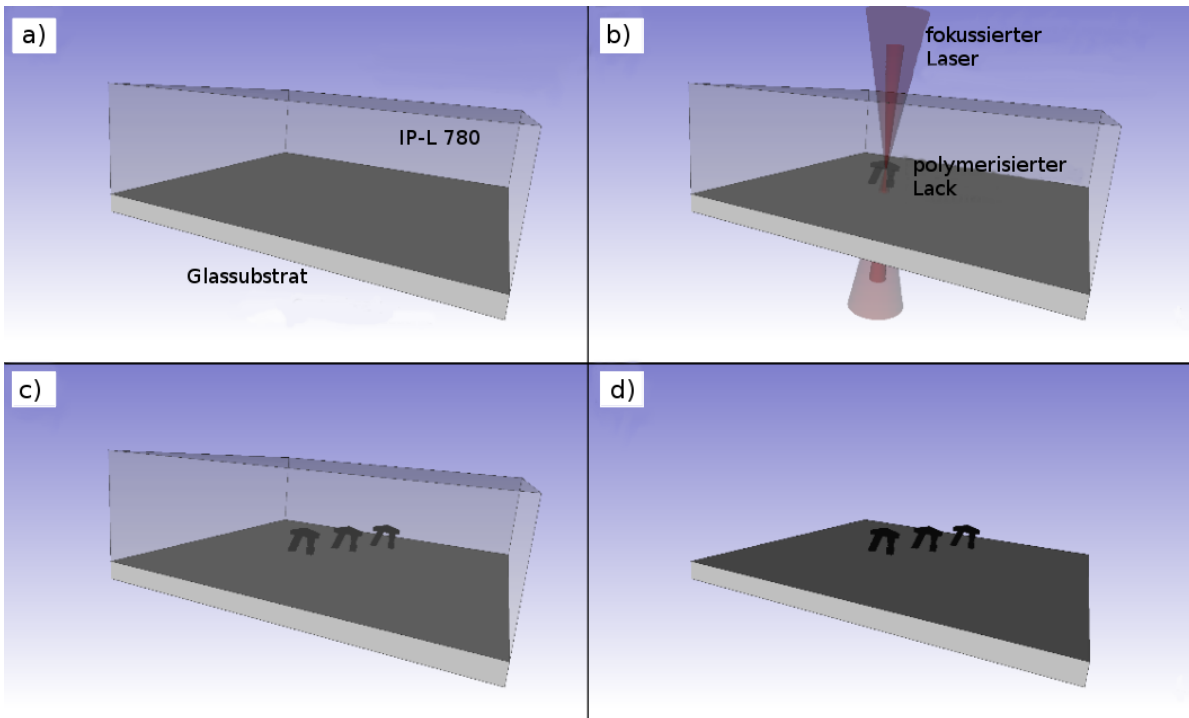


Abbildung 2.3: DLW-Arbeitsablauf. Schematisch illustrierte Schritte des 3D *direct laser writings*. a) Negativ-Photolack auf einem Glassubstrat. b) Polymerisierung durch einen fokussierten Laserstrahl. c) Resultierende Strukturen im unentwickelten Lack. d) Freistehende, finale Strukturen.

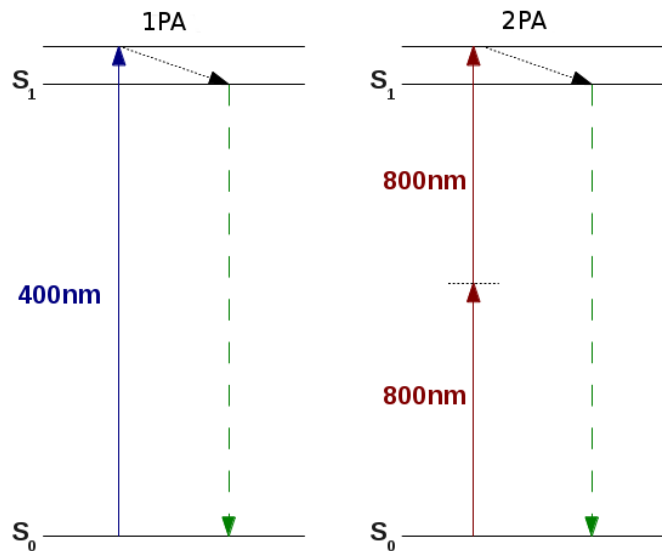
2.2 Zwei-Photonen Absorption

Das direkte Laserschreiben basiert auf dem nicht-linearen Prozess der zwei-Photonen Absorption^[36,37]. Um diesen Prozess zu verstehen, muss zunächst die ein-Photonen Absorption (*one-photon absorption*, 1PA) erklärt werden. Dabei absorbiert ein Molekül, z.B. der Photoinitiator DETC, ein Photon und wird dadurch von seinem Grundzustand S_0 in einen höheren Energiezustand S_1 versetzt^[3] (Abb. 2.4 links). Die Übergangswahrscheinlichkeit ist dabei proportional zur Wahrscheinlichkeit ein Photon am Ort des Absorbermoleküls zu finden, also proportional zur Photonendichte und damit proportional zur Lichtintensität I . Da

$$I = \frac{1}{2} c \epsilon_0 |\vec{E}_0|^2 \quad (2.1)$$

gilt, wobei c die Lichtgeschwindigkeit, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und $|\vec{E}_0|$ der Betrag der Amplitude des elektrischen Feldes der Lichtwelle ist^[38], werden I und $|\vec{E}_0|^2$ im Weiteren synonym verwendet. Absorbiert der Photoinitiator Licht via 1PA, verliert der Laserstrahl primär in Ausbreitungsrichtung an Intensität. Die Abnahme ist proportional zum linearen

Abbildung 2.4: Zwei-Photonen Absorption. Links im Bild ist das Jablonski-Diagramm für einen ein-Photonen Absorptionsvorgang dargestellt. Im Vergleich ist rechts die zwei-Photonen Absorption gezeigt. Dabei werden zwei Photonen geringerer Energie nahezu simultan absorbiert, um das Molekül in das angeregte Niveau (S_1) zu befördern.



Absorptionsquerschnitt σ_{1PA} , zur Anzahl der Photoinitiatormoleküle und zur Intensität^[3]:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{1PA} \cdot N \cdot I(z). \quad (2.2)$$

Daraus ergibt sich durch Integrieren das Gesetz von Lambert-Beer^[39-41]:

$$I(z) = I_0 \cdot e^{-\sigma_{1PA} \cdot N \cdot z}, \quad (2.3)$$

wobei I_0 die Anfangsintensität und z die räumliche Koordinate in Ausbreitungsrichtung ist. Die Intensität ist natürlich im Fokus maximal, jedoch ist dieser nicht kugelsymmetrisch, sondern besitzt i.d.R. eine elliptische Form (s. Abschnitt 2.3). Die Übergangswahrscheinlichkeit w ist somit proportional zur Intensität I , was einen relativ großen Anregungsbereich im Photolack zur Folge hat und somit zum hochauflösenden Strukturieren von Mikro- und Nanoobjekten ungeeignet ist.

Bei der zwei-Photonen Absorption hingegen werden simultan zwei Photonen niedriger Energie vom Photoinitiator absorbiert, um diesen in den S_1 -Zustand zu befördern (Abb. 2.4 rechts). Dadurch ist die Übergangswahrscheinlichkeit w nun proportional zu I^2 ^[3]:

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{2PA} \cdot N \cdot I(z)^2 \propto w. \quad (2.4)$$

Mit anderen Worten: Nur in Bereichen mit hoher Intensität (I^2) wird der Photoinitiator angeregt und startet die Polymerisierung. Dadurch wird das effektive Anregungsvolumen im Vergleich zur 1PA deutlich kleiner und es können kleinere Strukturen erzeugt und damit eine höhere Auflösung erzielt werden^[28]. Befindet sich die Intensität jedoch unterhalb eines gewissen Schwellwertes, bleibt die Polymerisation der Monomers aus und es können keine Strukturen gebildet werden (*threshold-model*)^[31].

2.3 Auflösung in der optischen Lithographie

Unter der Auflösung versteht man den Kehrwert des minimalen Abstands zweier Objektde-tails, welche gerade noch als getrennt voneinander wahrgenommen werden können^[42]. In der 3D Lithographie im Mikro- und Nanometerbereich ist dies der limitierende Faktor, da die minimale Strukturgröße von der Auflösungsgrenze abhängt. Das große Ziel besteht somit darin, diese Auflösungsgrenze so weit wie möglich zu verschieben, um sehr kleine und hoch aufgelöste Strukturen generieren zu können. Zunächst sollen jedoch die verschiedenen Optionen zur Berechnung der Auflösung erläutert werden.

2.3.1 Das Abbe-Limit

Ende des 19. Jahrhunderts stellte Ernst Abbe die wahrscheinlich bekannteste Formel zur Berechnung der lateralen Auflösung auf^[15]. Dabei ging er von einem monochromatisch durchleuchteten Gitter mit einer bestimmten lateralen Gitterkonstante a_{xy}^{Abbe} aus. Um sämtliche Informationen des Gitters zu erhalten, müssen mindestens die nullte und die beiden ersten Beugungsordnungen durch eine Objektivlinse aufgesammelt und voneinander trennbar sein. Da die angenommene Gitterkonstante a_{xy}^{Abbe} wesentlich kleiner ist als der Abstand zur Linse (Fraunhofer-Beugung) gelangt man durch geometrische Überlegungen zur Auflösung nach Abbe (Gleichung 1.1)^[15]. Die Zwei im Nenner beschreibt dabei eine inkohärente oder unter einem Winkel einfallende Beleuchtung (Addition der quadrierten Amplituden^[31]). Da das direkte Laserschreiben auf der zwei-Photonen Absorption (vgl. Abschnitt 2.2) beruht, beschreibt der inkohärente Fall das System am Besten, was in den experimentellen Ergebnissen in Abschnitt 4 bestätigt wird. Damit ergibt sich für ein beispielhaftes System mit $\lambda = 780$ nm, $n = 1,52$ und $NA = 1,4$ ein maximal auflösbarer Lateralabstand von $a_{xy}^{Abbe} \approx 280$ nm. Umgekehrt bedeutet dies für die Lithographie, dass sich drei Wellen (die nullte und die beiden ersten Beugungsordnungen) durch die Objektivlinse hindurch in die fokale Ebene ausbreiten, dort interferieren und ein Intensitätsgitter der selben Periodizität erzeugen, wie die des zuvor angenommenen Gitters. Die Gitterkonstante entspricht somit dem minimalen Abstand zweier parallel versetzter Fokusse, die gerade noch aufgelöst werden können^[3].

Unglücklicherweise liefert Abbes Formel keinerlei Aussage zur Auflösung in axialer Richtung, welche für die 3D Lithographie von essentieller Bedeutung ist. Gleichung (2.5) lässt sich jedoch erweitern^[3]: Die axiale Auflösung wird durch die Bandbreite der z-Komponenten der einfallenden Wellenvektoren k_z bestimmt. Diese ist bei zwei gegenläufigen Wellen entlang der optischen Achse maximal $\Delta k_z = 2|\vec{k}| = 4\pi n/\lambda$. Einerseits sind zwei gegenläufige Wellen in der Praxis mit einer Objektivlinse nicht möglich, andererseits beschränkt die NA zusätzlich die Möglichkeiten für k_z , da nur Wellen mit bestimmten Richtungen durchgelassen werden können. Die tatsächliche Bandbreite beträgt demnach $\Delta k_z = |\vec{k}| - |\vec{k}| \cdot \cos(\alpha) = [1 - \cos(\alpha)] \cdot 2\pi n/\lambda$. Damit ergibt sich für den minimalen axialen Abstand zweier Fokusse, die gerade noch aufgelöst werden^[3]:

$$a_z^{Abbe} \geq \frac{2\pi}{\Delta k_z} = \frac{\lambda}{n[1 - \cos(\alpha)]} = \frac{\lambda}{n - \sqrt{n^2 - (NA)^2}}, \quad (2.5)$$

was für das obige Beispielsystem einen Minimalabstand von $a_z^{Abbe} \approx 840$ nm liefert. Setzt man den axialen Minimalabstand a_z^{Abbe} mit dem lateralen a_{xy}^{Abbe} ins Verhältnis resultiert daraus ein Aspektverhältnis a_z^{Abbe}/a_{xy}^{Abbe} von 3. Somit wäre beim 3D DLW in axialer Richtung eine schlechtere Auflösung als in lateraler Richtung zu erwarten.

2.3.2 Das Rayleigh-Kriterium

Ebenfalls Ende des 19. Jahrhunderts wurde je nach Lehrbuch entweder von John William Strutt, 3. Baron Rayleigh, Hermann von Helmholtz oder von beiden zusammen das sog. Rayleigh-Kriterium formuliert^[43,44]. Dabei handelt es sich um eine alternative Definition der Auflösung: Zwei leuchtende Punkte (z.B. zwei Fokusse) können noch voneinander unterschieden werden, wenn das Intensitätsmaximum des einen räumlich mindestens in das erste Minimum des anderen fällt (Abb. 2.5).

Beim Rayleigh-Kriterium handelt es sich also um eine Konvention und nicht um ein Kriterium, da manche Beobachter auch dichter beieinander liegende Punkte voneinander getrennt wahrnehmen können. Die beiden Punkte sind bei dieser Definition jeweils Beugungsmuster, deren Helligkeitsverteilungen von der Punktspreizfunktion (point spread function, PSF)^[45] abhängen (s. Abschnitt 3.3). Daher werden im Folgenden die PSF und die fokale Intensitätsverteilung synonym verwendet. Es ergeben sich auch hier Formeln für den minimalen Abstand in der lateralen $a_{xy}^{Rayleigh}$ und axialen Ebene $a_z^{Rayleigh}$, woraus für das obige Beispielsystem folgt:

$$a_{xy}^{Rayleigh} \geq \frac{1,22\lambda}{2NA} \approx 340\text{nm}, \quad (2.6)$$

Demnach würde sich nach Rayleigh ein Aspektverhältnis $a_z^{Rayleigh}/a_{xy}^{Rayleigh}$ von 3,56 ergeben, was verglichen mit Abbe einer schlechteren Auflösung entspricht.

$$a_z^{Rayleigh} \geq \frac{2\lambda n}{NA^2} \approx 1210\text{nm}. \quad (2.7)$$

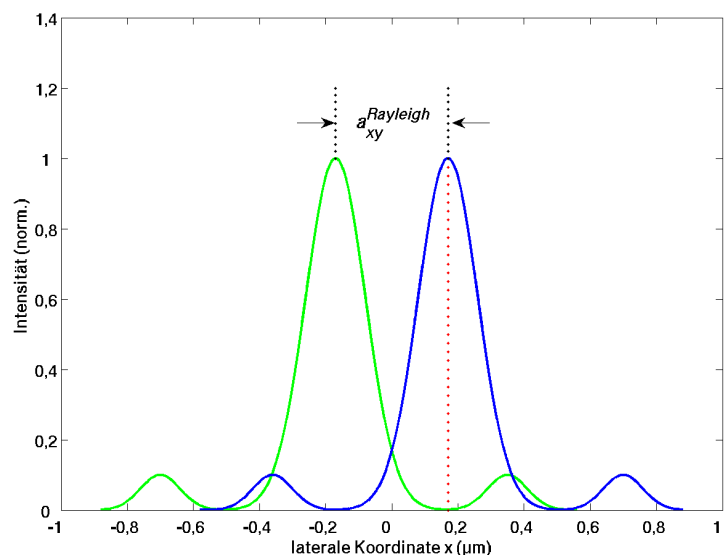


Abbildung 2.5: Rayleigh-Kriterium. Zwei Intensitätsverteilungen (grün und blau) müssen mindestens so weit voneinander getrennt sein, dass das Maximum der einen im Minimum der anderen liegt.

2.3.3 Das Sparrow-Kriterium

Die dritte Definition der Auflösung ist das sog. Sparrow-Kriterium. Demnach können zwei Fokuse noch getrennt voneinander wahrgenommen werden, wenn ihre einhüllende Intensität ein lokales Minimum aufweist (Abb. 2.6)^[46,47]. Für das verwendete Beispielsystem ergibt sich mit der inkohärenten (Addition der quadrierten Amplituden^[31]) Sparrow-Formel ein minimaler Lateralabstand von^[48]:

$$a_{xy}^{Sparrow} \geq \frac{0,95\lambda}{2NA} \approx 265\text{nm}. \quad (2.8)$$

Diese Gleichung trifft jedoch ausschließlich für die laterale Ebene der Auflösung eine Aussage, nicht für die axiale. Durch numerische und/oder graphische Berechnungen ergibt sich ein minimaler axialer Abstand von ca. $a_z^{Sparrow} \approx 660\text{ nm}$ und damit ein Aspektverhältnis $a_z^{Sparrow}/a_{xy}^{Sparrow}$ von ca. 2,5.

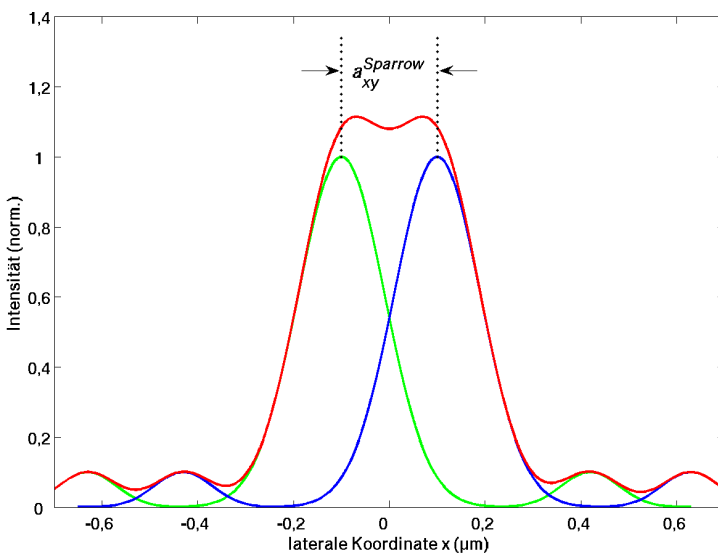


Abbildung 2.6: Sparrow-Kriterium. Zwei Intensitätsverteilungen (grün und blau) müssen mindestens so weit voneinander getrennt sein, dass ihr Einhüllende (rot) ein lokales Minimum aufweist.

2.4 Numerische Berechnung des elektrischen Feldvektors im Fokus

Vernachlässigt man sämtliche chemischen Nebenprozesse im Photolack, ist die Form des Laserfokus für das dreidimensionale Laserschreiben entscheidend, da dieser den Lack formentsprechend polymerisiert. Die daraus resultierende kleinste angeregte Volumeneinheit bezeichnet man als Voxel (analog zum Pixel in 2D)^[49]. Unter Berücksichtigung der Polarisation und der deutlichen Abweichung der fokalen Intensitätsverteilung vom sog. Gauß-Strahl bei hoher numerischer Apertur, wird im Folgenden ein in [3] beschriebener, auf A. S. van de Nes *et al.* basierender numerischer Algorithmus präsentiert, der die Berechnung des elektrischen

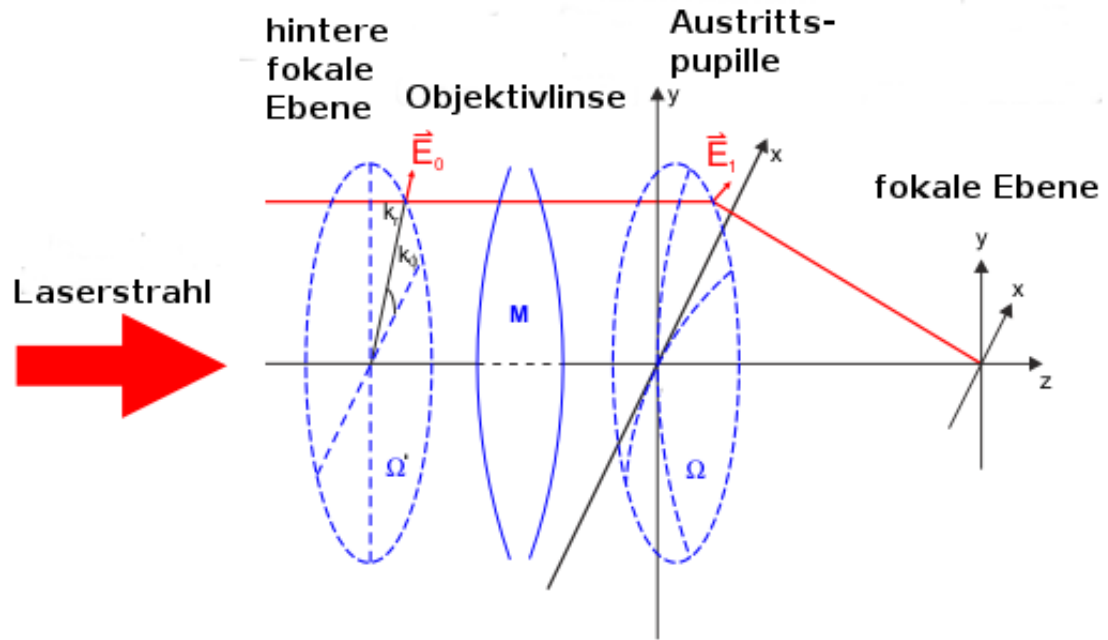


Abbildung 2.7: Voxelabbildendes System. Schematische Zeichnung des fokussierenden Systems beim direkten Laserschreiben. Ausgehend von der hinteren Fokalebene Ω' wird die \vec{E} -Feld-Verteilung durch das Objektiv \mathbf{M} auf die Austrittspupille Ω und von dort in die fokale Ebene abgebildet. Modifiziert nach [50].

Feldvektors und damit der Intensitätsverteilung im Fokus ermöglicht^[3,50–52]. Dabei können beliebige Phasen-, Intensitäts- und Polarisationsverteilungen in der hinteren fokalen Ebene der Objektivlinse (z.B. erzeugt durch einen räumlichen Lichtmodulator) angenommen und deren resultierende Feldverteilungen im Fokus berechnet werden. In Abbildung 2.7 werden die räumlichen Anfangsverteilungen des zu fokussierenden Lasers in der hinteren Fokalebene Ω' durch $\vec{E}_0(k_r, k_\phi)$ beschrieben. k_r und k_ϕ sind dabei die lateralen Polarkoordinaten in Ω' . Unter der Annahme eines mit der Kreisfrequenz ω zeitharmonisch oszillierenden elektrischen Feldes $\vec{E}_0(k_r, k_\phi, t) = \text{Re}[\vec{E}_0(k_r, k_\phi) \cdot e^{-i\omega t}]$, beschreibt der Betrag von $\vec{E}_0(k_r, k_\phi)$ die komplexe vektorielle Amplitude dieses Feldes. Der Operator \mathbf{M} repräsentiert die Objektivlinse und bildet die Feldverteilung von Ω' auf den sphärischen Mantel Ω ab: $\vec{E}_1(k_r, k_\phi) = \mathbf{M}\vec{E}_0(k_r, k_\phi)$. Ohne Berücksichtigung der Materialgrenzflächen handelt es sich bei \mathbf{M} um eine einfache, von k_r und k_ϕ abhängige 3x3 Matrix, bei der die Komponenten den elektrischen Feldkomponenten von $\vec{E}_0(k_r, k_\phi)$ und $\vec{E}_1(k_r, k_\phi)$ entsprechen. Der Operator dreht also die \vec{E} -Feld Vektoren, sodass z.B. eine in der hinteren Fokalebene ausschließlich laterale Feldverteilung \vec{E}_0 in der vorderen Fokalebene eine von Null verschiedene z-Komponente besitzen kann \vec{E}_1 . Um nun zur fokalen Feldverteilung zu gelangen, werden die Werte von \vec{E}_1 auf Ω im Folgenden als Amplituden planarer Wellen mit den Wellenvektoren \vec{k} betrachtet. Dadurch werden k_r und k_ϕ nun die lateralen Komponenten der Wellenvektoren, aus denen die kartesischen Komponenten k_x und k_y im Fokus folgen. k_z ist dabei gegeben durch $k_z(k_x, k_y) = \sqrt{k^2 - k_r^2} = \sqrt{k^2 - k_x^2 - k_y^2}$ mit $k = |\vec{k}| = n \cdot k_0 = n \cdot \frac{2\pi}{\lambda}$, wobei n der Brechungsindex des Mediums ist. Sämtliche Wellen-

vektoren zeigen von ihrem jeweiligem Ursprung auf Ω zum geometrischen Fokus im Zentrum von Ω , wo sich die entsprechenden Wellen überlagern. Bei einer räumlich konstanten Phase des einfallenden Laserstrahls kommt es demnach zu einer phasengleichen Überlagerung, wodurch die elektrische Feldverteilung in der Fokalebene gegeben ist durch^[3]:

$$\vec{E}(\vec{r}) = \frac{-iR}{2\pi} \iint_{\Omega} \frac{\vec{E}_1(k_x, k_y)}{\sqrt{k_z k}} e^{i\vec{k}\vec{r}} dk_x dk_y, \quad (2.9)$$

mit $\vec{r} = (x, y, z)$ als Ortsvektor relativ zum geometrischen Fokus^[51]. Es bietet sich an, die Integration über dk_x und dk_y als inverse Fourier-Transformation zu interpretieren und diese mittels eines fast Fourier transform (FFT) Algorithmus zu berechnen^[3]:

$$\vec{E}(\vec{r}) \propto \text{FFT}^{-1} \left[\frac{\mathbf{M}\vec{E}_0(k_x, k_y)}{\sqrt{k_z}} e^{ik_z z} \right]. \quad (2.10)$$

Dadurch ergibt sich ein erheblicher Zeitgewinn, da nicht für jeden einzelnen Punkt innerhalb des Fokus eine Integration ausgeführt werden muss, sondern eine FFT für jeden z -Wert ausreichend ist.

Bis jetzt beschreibt \mathbf{M} nur die Rotation und Überlagerung der elektrischen Feldvektoren im Objektiv. Dieser Operator lässt sich jedoch erweitern, um zusätzliche Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes entlang der optischen Achse hinzuziehen zu können^[50]. Für jedes Medium m existiert nun eine solche Matrix \mathbf{M}_m , die sowohl die Linse als auch die relevanten Grenzflächen berücksichtigt. Zudem müssen die dort stattfindenden Reflexionen ebenfalls in Betracht gezogen werden, wodurch sich eine Matrix \mathbf{M}_m^+ für die Vorwärtsbewegung und eine Matrix \mathbf{M}_m^- für die reflektierte Bewegung innerhalb des Medium m ergibt. Damit ergibt sich für die elektrische Feldverteilung in m ^[3]:

$$\vec{E}_m(\vec{r}) = -\frac{iR}{2\pi} \iint_{\Omega} \frac{e^{i(k_x x + k_y y)}}{\sqrt{k_{z1} k_1}} (e^{ik_{zm} z} \mathbf{M}_m^+ + e^{-ik_{zm} z} \mathbf{M}_m^-) \vec{E}_0(k_x, k_y) dk_x dk_y, \quad (2.11)$$

wobei k_m und k_{zm} die Beträge der entsprechenden Wellenvektoren k und k_z im Medium m sind und k_1 und k_{z1} analog zu k und k_z in $m = 1$ gehören. Tiefergehende Informationen zu \mathbf{M}_m^+ und \mathbf{M}_m^- sind Referenz [49] zu entnehmen. Mit diesen Matrizen kann nun jede beliebige (oder gezielte) Feldverteilung vor dem Objektiv in den entsprechenden Voxel im Fokus umgerechnet werden.

2.5 Kombination mit *stimulated emission depletion*

Im Jahre 1994 publizierte Stefan W. Hell erstmals einen Mechanismus, der die theoretische Auflösungsgrenze eines Fernfeld Fluoreszenz-Mikroskops überschreitet: *Stimulated emission depletion* (STED)^[17,18]. Dieser Mechanismus beruht auf der von Albert Einstein beschriebenen stimulierten Emission^[53,54]. Dabei werden angeregte Atome bzw. Moleküle durch die Einstrahlung adäquater Energie wieder abgeregt, bevor diese eigenständig in den Grundzustand relaxieren können. 1999 gelang Stefan W. Hell der Beweis für seine Theorie^[19,20]. Die Abbe'sche Auflösung (vgl. Abschnitt 2.3.1) unter Berücksichtigung von STED berechnet sich nun wie folgt^[21,22]:

$$a_{xy}^{Hell} \geq \frac{\lambda}{2 n \sin(\alpha) \sqrt{1 + I/I_S}} = \frac{\lambda}{2 NA \sqrt{1 + I/I_S}}, \quad (2.12)$$

wobei I bzw. I_S die verwendete Intensität des stimulierenden Lasers bzw. dessen Sättigungsintensität ist. Letztere beschreibt eine Schwelle, bei der die Fluoreszenz eines Moleküls mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit (50%) verhindert wird. Diese Konstante ist charakteristisch für den jeweils verwendeten Farbstoff.

Dieses Prinzip soll nun auf die Lithographie übertragen werden, um ähnliche Erfolge hinsichtlich der Auflösung zu erreichen.

2.5.1 Funktionsprinzip

Im Detail ist der Prozess der stimulierten Absorption zur Abregung in Abbildung 2.8 dargestellt. In der Fluoreszenzmikroskopie (links) werden die Moleküle durch Photonenabsorption angeregt und relaxieren in ihren ersten angeregten Singulett-Zustand (S_1), dessen Lebensdauer τ wenige Nanosekunden^[3] beträgt. Trifft das Molekül innerhalb dieser Zeit ein zweiter Laserpuls, dessen Energie der Differenz von S_1 und S_0 entspricht, gelangt das Molekül unter Aussendung eines identischen Photons wieder in den Grundzustand (S_0). Findet keine stimulierte Emission statt, relaxiert das Molekül autonom in seinen energetisch stabilen Grundzustand zurück und sendet dabei ein Photon mit einer bestimmten, anderen Energie aus (Fluoreszenz)^[53,54]. In der Lithographie hingegen (Abb. 2.8 rechts) erfolgt die Anregung der Moleküle (Photoinitiatoren) mittels 2PA. Der STED-Effekt ist identisch zur Fluoreszenz-Mikroskopie, jedoch unterbindet er neben der Fluoreszenz auch die Polymerisation des Monomers, da die zugeführte Energie vom Photoinitiator nicht zu dessen Radikalbildung genutzt werden kann (vgl. Abschnitt 2.1). Das sog. *inter-system crossing* (ISC) in den Tripletzustand (T_1) kann nicht stattfinden und es können demzufolge keine Monomere an die Photoinitiatorradikale angelagert werden^[3,31]. Je nach STED-Mode kann somit das effektive Anregungsvolumen auf einen deutlich kleineren Bereich reduziert werden, wodurch sowohl die Linienbreite von ~ 200 nm auf ~ 50 nm, als auch die Auflösung von ~ 300 nm auf ~ 100 nm verbessert werden^[3,55,56].

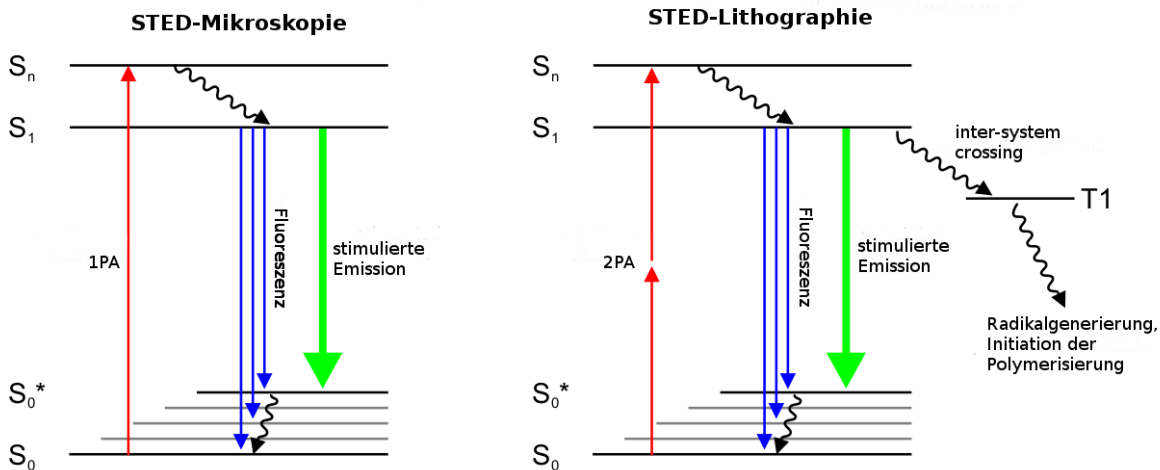


Abbildung 2.8: Jablonski Diagramm für STED. Links ist der Fall eines auf STED beruhenden Fluoreszenz-Mikroskops dargestellt. Durch 1PA werden Farbstoffmoleküle angeregt, können dann entweder fluoreszieren oder via STED abgeregt werden. Das STED Licht wird dabei nicht zum Betrachter geleitet, wodurch effektiv ein geringerer Bereich fluoresziert und die Auflösung erhöht wird. Im Vergleich dazu ist rechts der Fall für das direkte Laserschreiben gezeigt. Angeregt wird dabei durch 2PA und die Abregung via STED unterbindet das *inter-system crossing* (ISC). Dadurch werden weniger Radikale generiert und die Polymerisation wird auf einen lokal kleineren Bereich eingeschränkt. Modifiziert nach [3].

2.5.2 STED-Fokusse

Um das Prinzip der stimulierten Emission in der 3D Lithographie einsetzen zu können, muss die Intensitätsverteilung des abregenden Lasers geschickt gewählt werden. Dafür muss jedoch zuvor der Anregungsvoxel bekannt sein. Mithilfe des in Abschnitt 2.4 eingeführten Algorithmus zur Berechnung der Intensitätsverteilung im Fokus ergibt sich dafür die in Abbildung 2.9 dargestellte Verteilung. Es handelt sich dabei um einen elliptisch geformten Fokus, dessen Halbwertsbreite (*full width half maximum*, FWHM) lateral ca. 310 nm und axial ca. 770 nm beträgt, was einem Aspektverhältnis von ungefähr 2,5 entspricht. Dies entspricht in guter Näherung den Erwartungen nach Sparrow (vgl. Abschnitt 2.3.3).

Es gilt nun diese Abmessungen zu verringern und dadurch im Idealfall ein Aspektverhältnis von 1 zu erreichen. Eine in der Fluoreszenz-Mikroskopie etablierte abregende Intensitätsverteilung ist die in Abb. 2.10 dargestellte *doughnut*-Mode^[16,26,57]. Dafür wird dem Laser eine Phase von Null bis 2π entlang einer 360° -Drehung um die optische Achse aufgeprägt (z.B. mithilfe einer helikalen Phasenmaske oder einem helikalen Phasenpattern abgebildet auf einem SLM), die zu einer *doughnut*förmigen Wellenfront im Fokus interferiert. Die Halbwertsbreite des lateralen Intensitätsminimums beträgt ca. 140 nm bei einer minimalen Amplitude von ca. 10%. Unter der simplen Annahme, dass 50% der Anregungsintensität zur Polymerisation und 50% der Abregungsintensität zur dessen Unterdrückung ausreichen, reduziert sich somit die Polymerisationsfläche in der *xy*-Ebene auf die 140 nm in der Mitte des *doughnut*'s. Diese Annahme eignet sich zwar zur groben Einschätzung, ist jedoch nicht allgemein gültig (vgl. Kapitel 4). Leider erfolgt mithilfe dieser STED-Mode keine Einschränkung entlang

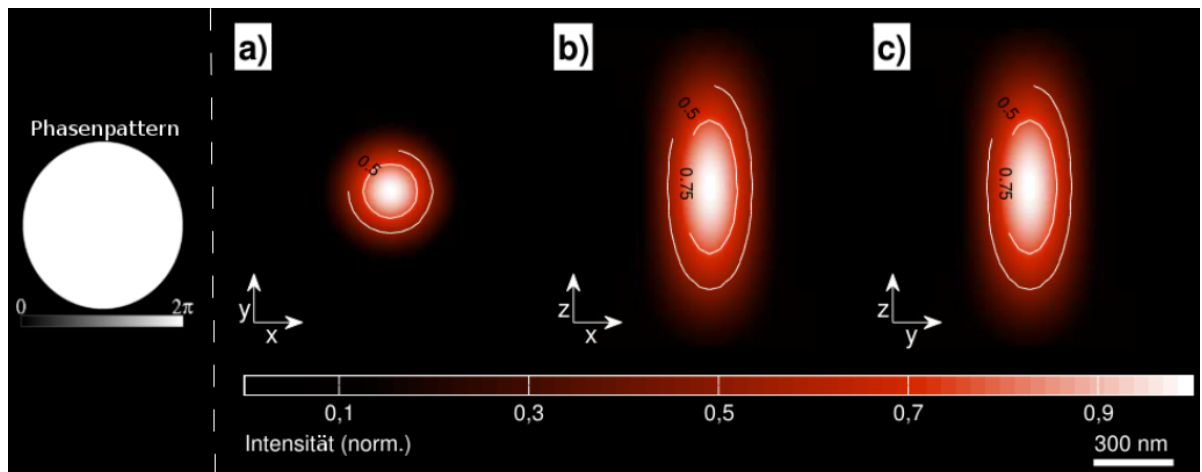


Abbildung 2.9: Anregungsfokus. Berechnete normierte $|\vec{E}|^2$ -Feld Verteilung des Anregungslasers bei $\lambda = 780$ nm im Fokus mit entsprechendem Phasenpattern (links). Ohne STED sind Strukturdetails unterhalb dieser Voxelgröße nur durch Reduktion der Intensität bis zu einem bestimmten Schwellenwert möglich, was jedoch zu sehr instabilen Strukturen führt. a) xy -Ebene bei $z=0$, b) xz -Ebene bei $y=0$ und c) yz -Ebene bei $x=0$.

der optischen Achse, wodurch sich letztlich ein verschlechtertes Aspektverhältnis von 5,5 ergibt. Die *doughnut*-Mode eignet sich also primär für zweidimensionale Strukturen direkt auf dem Glassubstrat (z.B. Liniengratings) und ist weniger für dreidimensionale Objekte geeignet.

Entscheidend für das präzise dreidimensionale Laserschreiben ist die Reduzierung des Voxels entlang der optischen Achse. Eine entsprechende etablierte Mode ist die sog. *bottle*-shape-Mode (Abb. 2.11)^[14,16]. Für ein homogen ausgeleuchtetes Objektiv muss dafür eine zylindrische Phasenmaske bzw. ein zylindrisches Phasenpattern auf dem SLM verwendet werden,

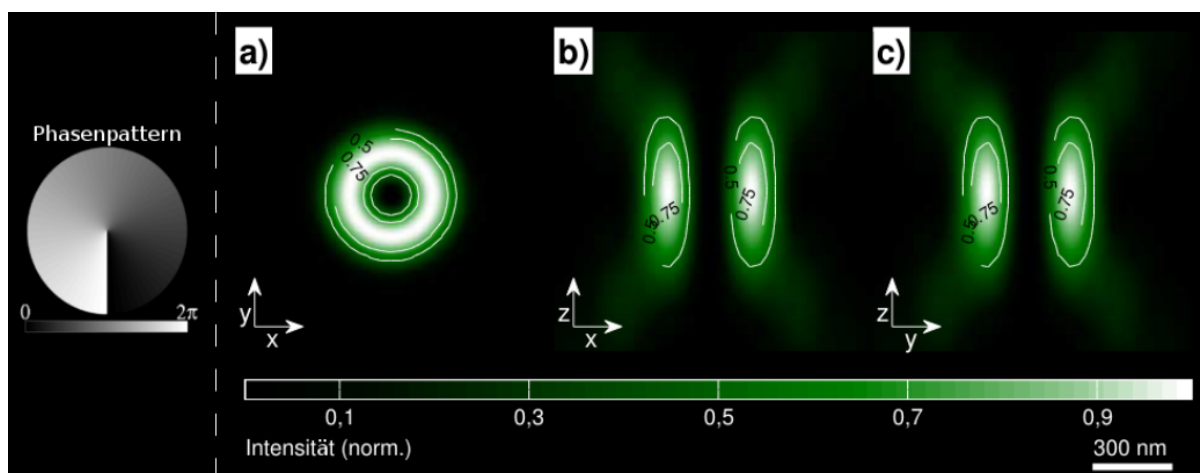


Abbildung 2.10: Doughnut-Mode. Berechnete normierte $|\vec{E}|^2$ -Feld Verteilung der sog. *doughnut*-Mode bei $\lambda = 532$ nm zur lateralen Verkleinerung des Anregungsvolumens mit der entsprechenden helikalen Phasenmaske (links oben). a) xy -Ebene bei $z=0$, b) xz -Ebene bei $y=0$ und c) yz -Ebene bei $x=0$.

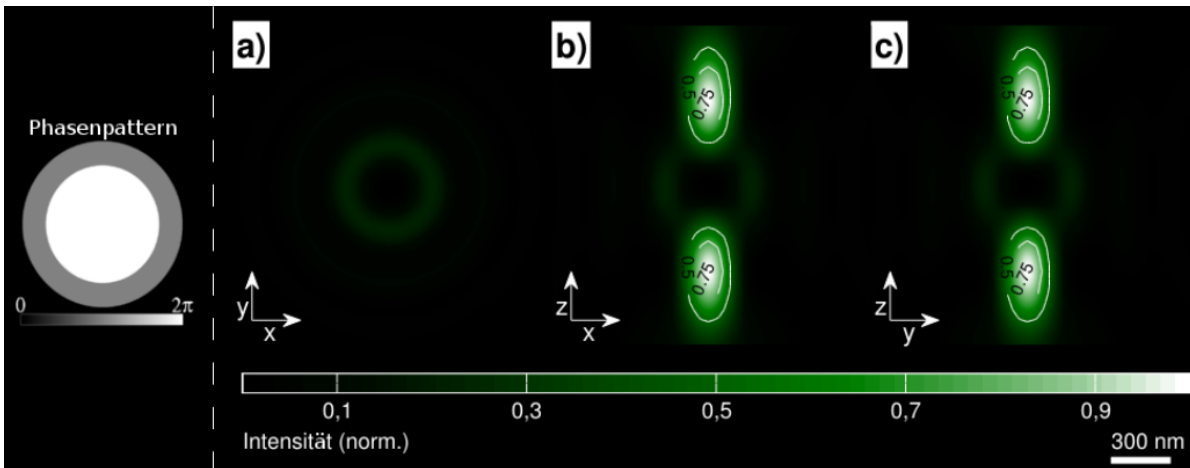


Abbildung 2.11: Bottle-Shape-Mode. Berechnete normierte $|\vec{E}|^2$ -Feld Verteilung der sog. *bottle-Shape*-Mode bei $\lambda = 532$ nm zur axialen Verkleinerung des Anregungsvolumens mit der entsprechenden zylindrischen Phasenmaske (links oben). a) xy -Ebene bei $z=0$, b) xz -Ebene bei $y=0$ und c) yz -Ebene bei $x=0$.

deren innerer Durchmesser $1/\sqrt{2} \cdot d_{pup}$ ist, mit d_{pup} als Durchmesser der Eintrittspupille des Objektivs. Dies entspricht genau der halben Fläche der Pupillenfläche, welche um π phasenverschoben wird. Die übrige Fläche hingegen wird um 2π phasenverzögert, sodass eine Differenz von π entsteht^[3]. Die Halbwertsbreite der axialen Lücke beträgt ca. 410 nm. Da die Abregungsintensität in der xy -Ebene lediglich 20% des axialen Maximums erreicht, wird die laterale Anregungsfläche unter obiger Annahme nicht verringert. Dadurch ergibt sich ein Aspektverhältnis von ungefähr 1,8, was bereits einer deutlichen Verbesserung gegenüber dem Standard-DLW entspricht.

Wie aus den Abbildungen zu erkennen ist, umrundet sowohl die *doughnut*- als auch die *bottle-Shape*-Mode räumlich den Anregungsfokus, sodass eine chemische Veränderung im Photolack vor der Polymerisation nicht ausgeschlossen werden kann. Da jedoch die atomaren Prozesse im Lack bei Weitem nicht vollständig erforscht sind, könnten sich diese Veränderungen sowohl positiv als auch negativ auf die Polymerisierung auswirken. Daher ist die Erzeugung bisher unbekannter STED-Moden wünschenswert, welche in Bewegungsrichtung des anregenden Lasers keinen Einfluss haben, um eventuelle Nebeneffekte zeigen bzw. ausschließen zu können. So wäre zum Beispiel die Platzierung zweier abregender Fokusse entlang der y -Achse um den Anregungslaser bei einer x -Schreibrichtung hervorragend dafür geeignet (Details, siehe Abschnitt 3.3.2). Ebenso wären zwei Fokusse entlang der optischen Achse bzw. vier Fokusse (zwei lateral und zwei axial) interessante Alternativen zu den gängigen STED-Moden (s. Abb. 3.10 in Abschnitt 3.3.2).

3 Methodik

In diesem Kapitel wird der detaillierte Aufbau zur SLM-basierten STED-Lithographie beschrieben und erläutert. Dafür wird zunächst auf den Aufbau des direkten Laserschreibens eingegangen, um diesen im Anschluss mit einem STED-Setup zu ergänzen. Vertiefend wird die praktische Berechnung der Hologramme und damit die Erzeugung der relevanten Moden und deren Optimierung mittels SLM geschildert. Außerdem soll der Fortschritt beim Visualisieren dieser Moden gezeigt werden, indem ein Programm entwickelt wird, welches die Wellenfronten binnen Sekunden für den Benutzer veranschaulicht.

3.1 Experimenteller Aufbau

Eine detaillierte Nachbildung des verwendeten Setups für das 3D DLS ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Auf die jeweiligen Komponenten wird in den folgenden Unterkapiteln näher eingegangen.

Ein Titan-Saphir (Ti:Sa) Laser (1) emittiert bei $\lambda = 780 \text{ nm}$ und wird durch den darauf folgenden optisch parametrischen Oszillator (OPO) (2) in seiner Leistung reduziert. Der OPO soll zum Beispiel in folgenden Forschungsschwerpunkten das direkte Laserschreiben bei unterschiedlichen Wellenlängen ermöglichen. Der horizontal schwingende Polarisationsvektor des Lichts wird durch die spezielle Anordnung der beiden ersten Spiegel (3) in die Vertikale gedreht, um die maximale Beugungseffizienz des akustooptischen Modulators (AOM) (4) zu gewährleisten. Somit lässt sich die Intensität des Laserstrahls kontrollieren. Um die gewünschte Wellenfront im Fokus zu erreichen, wird der Laserstrahl auf einen räumlichen Lichtmodulator (7) geleitet. Da dieser vollständig ausgeleuchtet werden muss, bilden die beiden Linsen (6a) ($f_{(6a)} = 30 \text{ mm}$) und (6b) ($f_{(6b)} = 300 \text{ mm}$) ein Teleskop zur Strahlaufweitung. Außerdem dreht die $\lambda/2$ -Platte (5) die Polarisation für eine maximale Beugungseffizienz des SLMs zurück in die Horizontale. Durch die Wahl eines geeigneten Hologramms wird die gewünschte Phasen- und/oder Intensitätsverteilung erreicht. Dafür bilden der SLM, die Linsen (6c) ($f_{(6c)} = 400 \text{ mm}$) und (6d) ($f_{(6d)} = 175 \text{ mm}$) und die Eintrittspupille des Galvanospiegel-Systems einen 4f-Aufbau, mit dessen Hilfe unerwünschte Beugungsordnungen

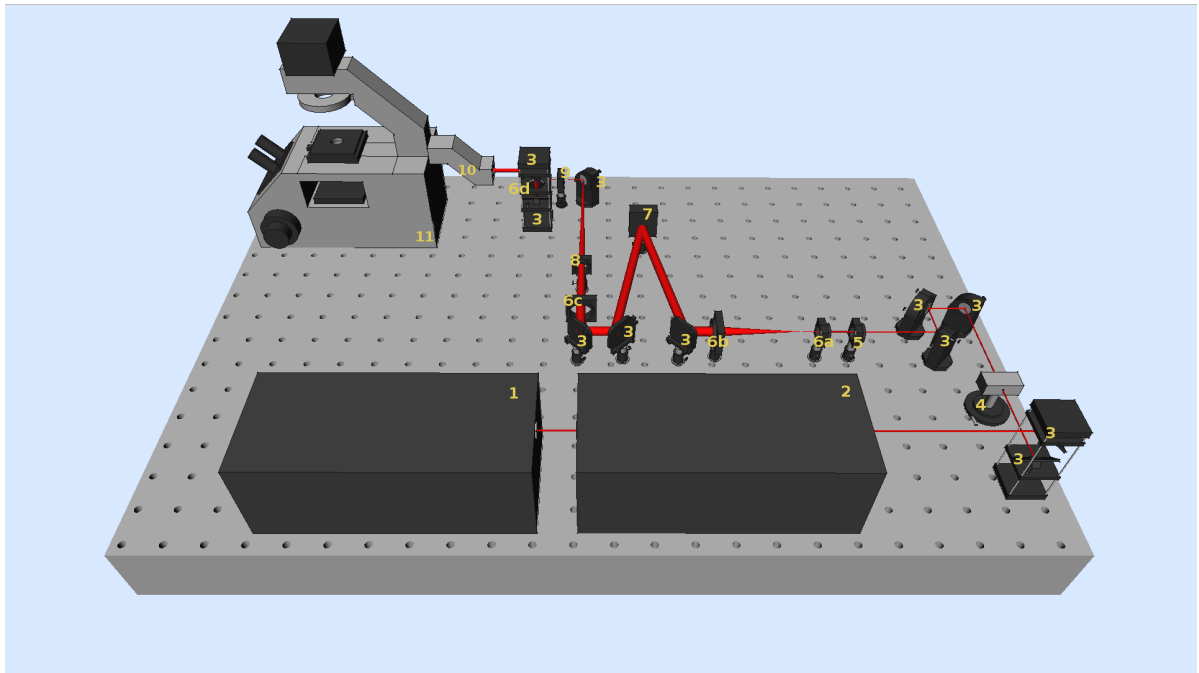


Abbildung 3.1: DLW-Aufbau. Ein Ti:Sa-Laser ($\lambda = 780 \text{ nm}$) (1) und ein (noch) nicht verwendeter OPO (2) bilden die Lichtquelle. Die beiden ersten Spiegel (3) drehen die Polarisationsrichtung aus der Horizontalen in die Vertikale und lenken den Strahl durch einen AOM (4). Eine $\lambda/2$ -Platte dreht die Polarisation wieder in die Horizontale und die beiden Linsen (6a) und (6b) vergrößern als Teleskop den Strahldurchmesser. Ein Hologramm auf dem SLM (7) erzeugt die gewünschte Intensitätsverteilung im Fokus. Der SLM bildet zusammen mit den beiden Linsen (6c) und (6d) einen 4f-Aufbau, wobei die $\lambda/4$ -Platte (8) zirkular polarisiertes Licht erzeugt, die Lochblende (9) nicht erwünschte Beugungsordnungen herausfiltert und das Galvanospiegel-System (10) den Laser auslenkt. Der Fokus befindet sich im Photolack auf einem im invertierten Mikroskop (11) platzierten Glassubstrat.

durch eine Lochblende (9) herausgefiltert werden können. Das Galvanospiegel-System (10) wiederum bildet mit der Eintrittspupille des Objektivs im invertierten Mikroskop (11) ein abbildendes System zur Fokussierung in den Photolack. Ein entlang der optischen Achse rotationssymmetrischer, zeitgemittelter quadratischer Betrag des elektrischen Feldvektors $\langle |\vec{E}|^2 \rangle$ und damit ein rotationssymmetrischer Fokus λ wird durch die $\lambda/4$ -Platte (8) gewährleistet. Dieser Aufbau soll nun als Vorlage für den zusätzlichen Strahlengang des abregenden STED-Lasers fungieren. Der detaillierte Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Es wird ein Dauerstrichlaser (Verdi, ($\lambda = 532 \text{ nm}$)) (1) verwendet, dessen vertikal linear polarisiertes Licht durch ein Teleskop mit den Linsen (3a) ($f_{3a} = 150 \text{ mm}$) und (3b) ($f_{3b} = 60 \text{ mm}$) auf den passenden Strahldurchmesser für den AOM (4) verkleinert wird. Somit kann auch hier eine Modulation der Laserintensität vorgenommen werden. Analog zum DLW-Strahlengang wird die Polarisationssebene durch eine $\lambda/2$ -Platte (5) in die Horizontale gedreht und mittels Linsen (3c) ($f_{3c} = 30 \text{ mm}$) und (3d) ($f_{3d} = 500 \text{ mm}$) auf den entsprechenden Strahldurchmesser für den Lichtmodulator (6) angepasst. Der SLM, die Linse (3e) ($f_{3e} = 400 \text{ mm}$), sowie die bereits zuvor verwendete Linse (6d) in Abb. 3.1 bilden einen 4f-Aufbau, um auch hier mithilfe der Lochblende (9) unerwünschte Beugungsordnungen zu entfernen. Ebenfalls analog dient die $\lambda/4$ -Platte (7) der Erzeugung zirkular polarisierten Lichts. Über einen dichroit-

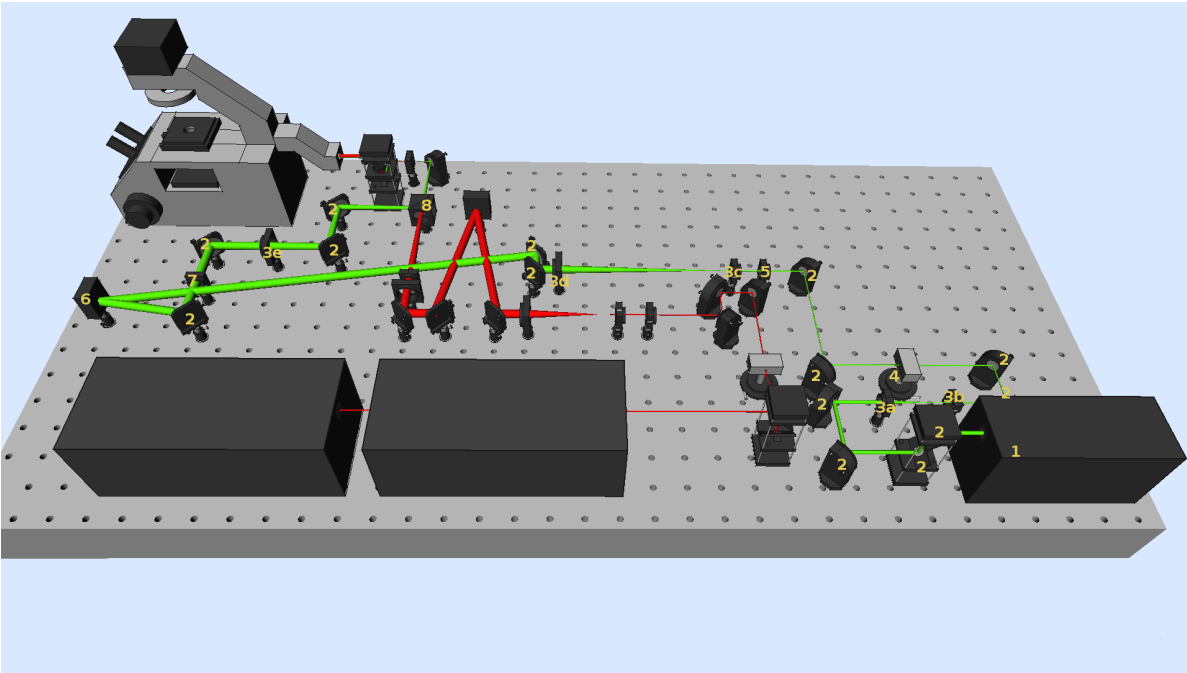


Abbildung 3.2: DLW-STED-Aufbau. Ein Verdi-Laser ($\lambda = 532 \text{ nm}$) (1) wird über Spiegel (2) durch ein Teleskop geleitet (3a) und (3b), um den Strahldurchmesser zu verkleinern. Im Anschluss erfolgt der Durchgang durch einen AOM (4) und eine $\lambda/2$ -Platte. Die Linsen (3c) und (3d) bilden ein weiteres Teleskop zur Vergrößerung des Laserstrahls, welcher auf einen SLM (6) gelenkt wird. Die $\lambda/4$ -Platte (7) erzeugt zirkular polarisiertes Licht und die anschließende Linse (3e) bildet zusammen mit dem SLM und der Linse vor dem Mikroskop wieder einen 4f-Aufbau. Der Beamsplitter (8) vereinigt beide Laserstrahlen, sodass beide Fokusse übereinander liegen.

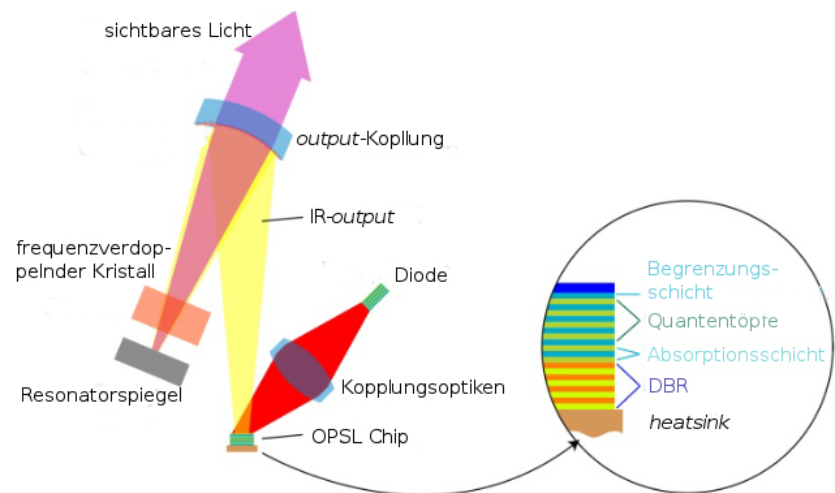
schen Strahlteiler (8) wird der Verdi-Laserstrahl mit dem Ti:Sa-Laserstrahl überlagert und in der Fokusebene möglichst exakt übereinander abgebildet. Durch die Darstellung geeigneter Hologramme auf dem SLM des Verdi-Strahlengangs kann somit stimulierte Emission zur Abregung der durch den Ti:Sa-Laser angeregten Moleküle stattfinden, um sowohl die Auflösung beim DLW zu erhöhen, als auch Strukturdetails zu minimieren.

3.1.1 Laser

Zum direkten Laserschreiben wird ein Titan-Saphir-Laser (Chameleon Ultra 2, Coherent Inc.) als gepulste Laserquelle verwendet. Bei einer Wellenlänge von 780 nm (für sämtliche Experimente verwendet) sind maximale Ausgangsleistungen von ca. $3,5 \text{ W}$ möglich. Die Repetitionsrate beträgt 80 MHz bei 140 fs langen Gaußpulsen, was zu Pulsenergien von ca. 44 nJ und maximalen Pulsleistungen von ca. 290 kW führt.

Dem zugrunde liegt eine dauerstrich- (*continuous wave*, cw) emittierende Laserdiode zum optischen Pumpen eines Verdi Laser Kopfs (Nd:YVO_4 , $\lambda = 532 \text{ nm}$), welcher wiederum einen Ti:Sa-Oszillator pumpt. Während das Licht im Resonator oszilliert, steigt dessen Intensität mit jedem Umlauf weiter an. Das Maximum wird erreicht, wenn sich sämtliche Moden im Resonator phasengleich überlagern; diesen Zustand nennt man *mode-locked*. Ein Kerr-

Abbildung 3.3: Verdi-Laser. Ein optisch gepumpter Halbleiterchip dient der Erzeugung von nahinfrarotem Licht, welches durch Frequenzverdopplung zu sichtbarem Licht konvertiert wird. Modifiziert nach [59].



Medium innerhalb des Resonators fungiert unter *mode-locked* Konditionen als Kerr-Linse und reduziert somit die Breite des Laserstrahls im Resonator. *Mode-locked* Wellen besitzen also eine ganz bestimmte Breite und können einen schmalen Schlitz passieren, wohingegen die restlichen Strahlen blockiert werden. Durch die Kompensation der negativen Dispersion kann die Pulsdauer angepasst werden^[31,58].

Als STED-Laser wird ein optisch gepumpter Halbleiterlaser (*optically pumped semiconductor laser*, OPAL) (Verdi G2, Coherent Inc.) bei 532 nm als cw Laserquelle verwendet. Die maximale Ausgangsleistung beträgt ca. 2 W.

Abbildung 3.3 zeigt schematisch die Hauptkomponenten eines Verdi-Halbleiterlasers. Der monolithische OPAL-Chip enthält periodisch abwechselnd angeordnete Absorptions- und Quantentopfschichten, wobei erstere die Photonen eines Diodenlasers absorbieren. In der Folge kommt es zu einer Populationsinversion und Rekombination in den Quantentöpfen (Verstärkungsmaterial) und damit zur Emission nahinfraroten Lichts. Einer der Resonatorspiegel bildet einen Bragg-Spiegel (*distributed bragg reflector*, DBR, unten in Abb. 3.3). Dabei handelt es sich um ein planares Schichtsystem mit alternierenden Brechungsindizes, das als Interferometer fungiert. Nahinfrarote Frequenzen werden stark reflektiert und dadurch im Resonator verstärkt, wohingegen andere Frequenzen destruktiv unterdrückt werden. Somit verlässt bei einer bestimmten Photonendichte nur nahinfrarotes Licht den Resonator und wird mithilfe eines frequenzverdoppelnden nicht-linearen Kristalls in sichtbares Licht konvertiert. Die exakte Ausgangswellenlänge des Resonators wird dabei durch die Dicke und Stöchiometrie der Quantentöpfe bestimmt, sodass Wellenlängen zwischen 450 nm und 600 nm prinzipiell möglich sind^[58,59]. Bei dem hier verwendeten Verdi beträgt die emittierte Wellenlänge 532 nm. Da die Gesamthöhe des OPAL-Chips weniger als 10 μm beträgt, ist das Temperaturgefälle durch die einseitige Kühlung am unteren Ende (*heatsink*) vernachlässigbar.

3.1.2 Akustooptischer Modulator

Mithilfe von akustooptischen Modulatoren (AOM) lässt sich die Intensität eines Laserstrahls variieren. Für den Ti:Sa-Laser wurde der AOM 3080-125 der Firma Crystal Technology Inc. verwendet und für den Verdi-Laser der AOM MT110-A1,5-VIS der Firma AA Opto-Electronic. Beide Modelle verwenden einen TeO_2 -Kristall, dessen Brechungsindex durch eine Schallwelle mit bestimmter Frequenz (80 MHz für Ti:Sa und 113 MHz für Verdi) modifiziert wird. Dadurch entsteht ein Beugungsgitter, sodass die einfallende Energie entsprechend in die erste Ordnung gebeugt wird. Unter einem speziellen Winkel (Bragg-Winkel: Für Ti:Sa ca. 15 mrad, für Verdi ca. 14 mrad) tritt diese Ordnung aus dem AOM aus und kann von der nullten oder höheren Beugungsordnungen getrennt werden. Wie stark der Brechungsindex des Kristalls verändert wird bzw. wie gut die Beugungseffizienz ist, wird von der angelegten Spannung bestimmt. Leider besteht kein linearer Zusammenhang zwischen der angelegten Spannung und der Beugungseffizienz. Aus diesem Grund wird mit einer Photodiode (PDA-36A-EC von Thorlabs) vor jeder Verwendung diese Abhängigkeit gemessen und von einer modifizierten Version von NanoWrite (Nanoscribe GmbH) linearisiert. Somit ist eine kontrollierte Amplitudenmodifikation beim direkten Laserschreiben gewährleistet.

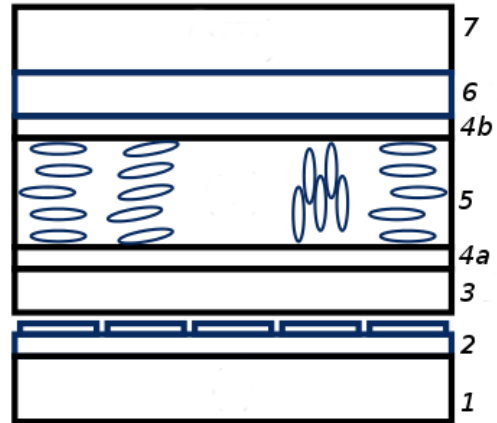
Ein solcher Kalibrierungsvorgang ist für den STED-Laser noch nicht implementiert. Daher muss die Intensität des Verdis via Hologramme auf dem entsprechenden SLM kontrolliert werden (s. Abschnitt 3.1.3). In Zukunft soll jedoch auch auf die Modulation durch den AOM hingearbeitet werden, da die An- und Abstiegszeiten eines SLMs um einen Faktor von 10^6 langsamer sind als die eines AOMs.

3.1.3 Räumlicher Lichtmodulator

Bei den hier verwendeten SLMs handelt es sich um reflektierende Phasenmodulatoren mit Flüssigkristallen auf Silizium (*liquid-crystal on silicon*, LCOS) der Firma Hamamatsu (X10468-02 für Ti:Sa und X10468-01 für Verdi). Mit 800×600 Pixeln und einem Pitch von $20 \mu\text{m}$ bei 256 Phasenlevel (8 Bit) über eine Reichweite von 2π ermöglicht ein solcher SLM eine 90%ige Beugungseffizienz und einen flexiblen Einsatz. Mittels DVI Port können 8 Bit Graustufen-*pattern* (digitale Hologramme) auf den SLM projiziert werden, wobei jeder Grauwert einem bestimmten Phasenshift entspricht. Das Verhalten von Grauwert zu Phasenshift ist bei einem Einfallswinkel von bis zu 5° linear, sodass keine Linearisierung bei der Berechnung notwendig ist.

Wie Abbildung 3.4 zeigt, sind die im SLM vorhandenen Flüssigkristalle jeweils elongiert und entlang einer Achse ausgerichtet. Die resultierende Anisotropie führt zu bestimmten dielektrischen Eigenschaften, welche zur Kontrolle der Molekülausrichtung relativ zum einfallenden Laserstrahl ausgenutzt wird. Dafür wird ein externes elektrisches Feld angelegt, wodurch in jedem Flüssigkristall ein elektrisches Dipolmoment induziert wird (sofern sie nicht aufgrund ihrer molekularen Struktur bereits ein permanentes Dipolmoment besitzen). Bei der dielektrischen Permittivität ϵ handelt es sich aufgrund der Anisotropie um einen 3×3 -Tensor. Legt man das Koordinatensystem parallel zur elongierten Achse der Flüssigkristalle, werden die nicht-diagonalen Elemente Null^[61]:

Abbildung 3.4: LCOS-SLM. Das ebene Silizium (1) dient als Substrat für die Pixelelektroden (2). Für die hohe Lichtausbeute ist ein dielektrischer Spiegel (3) verantwortlich. Anpassungsschichten (4a) und (4b) führen zu einer parallelen Ausrichtung der Moleküle in der Flüssigkristallschicht (5). Durch die transparente Elektrode (6) wird ein entsprechender Spannungswert an die jeweilige Pixelzelle angelegt. Ein Glassubstrat (7) dient zum Schutz des Gerätes, da der Strahl dies zuerst passieren muss. Modifiziert nach [60].



$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel} \end{pmatrix}. \quad (3.1)$$

Durch das angelegte externe elektrische Feld entsteht ein Drehmoment, das zur Umorientierung der Moleküle führt. Dem entgegen wirken die elastischen Kräfte an der Oberfläche der Ausrichtungsschichten, sodass ein spannungsabhängiger Winkel θ mit dem Substrat entsteht^[61]:

$$\theta = \begin{cases} 0, & V \leq V_c \\ \frac{\pi}{2} - \tan^{-1} \left[\exp \left(-\frac{V-V_c}{V_0} \right) \right], & V > V_c, \end{cases} \quad (3.2)$$

wobei V die effektive Spannung, V_c die kritische Spannung und V_0 eine gerätespezifische Konstante ist. Für nicht magnetische Materialien ($\mu = \mu_0$) gilt für den Brechungsindex: $n = \sqrt{\epsilon/\epsilon_0}$. Demnach ist die Flüssigkristallschicht doppelbrechend^[31]: $n_o = \sqrt{\epsilon_{\perp}/\epsilon_0}$ und $n_e = \sqrt{\epsilon_{\parallel}/\epsilon_0}$, was letztendlich zur Kontrolle des effektiven Brechungsindex führt^[61]:

$$\frac{1}{n_{\text{eff}}^2(\theta)} = \frac{\cos^2(\theta)}{n_e^2} + \frac{\sin^2(\theta)}{n_o^2}. \quad (3.3)$$

Wenn die Polarisation des einfallenden Lasers parallel zur Orientierung der Flüssigkristalle ohne externes Feld ist, fungiert der SLM als Phasenmodulator und der Phasenshift beträgt^[61]:

$$\Delta\phi = 2\pi n_{\text{eff}}(\theta)d/\lambda. \quad (3.4)$$

Für den anregenden Ti:Sa-Laser sind zum direkten Laserschreiben lediglich Phasenshifts zur Aberrationskorrektur nötig, um den Photolack mit der idealen PSF anzuregen. Außerdem ist es hilfreich, dieses Hologramm mit einem optischen Sägezahngritter (*blazed-grating*) zu überlagern. Dabei entsprechen periodisch angeordnete Graustufen von 0 bis 2π im Phasenpattern einem Sägezahngritter, sodass ein bestimmter Winkel zwischen der ersten und der nullten Beugungsordnung erzeugt und die gewünschte Beugungseffizienz (max. ca. 90%) erreicht werden kann (näheres in Abschnitt 3.1.4). Die Überlagerung zweier solcher Phasenpattern als digitale Hologramme ist in Abbildung 3.5 dargestellt. Da sich in der ersten Beugungsordnung deutlich weniger Streu- und unmoduliertes Licht befindet als in der nullten, wird für

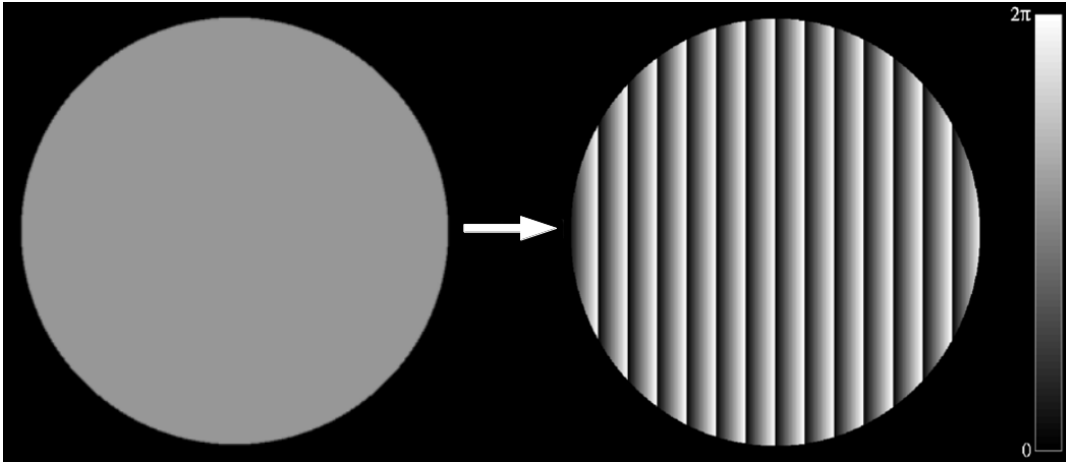


Abbildung 3.5: Sägezahngritter. Links das digitale Hologramm zur Erzeugung einer homogenen Phase ohne Beugungsgitter. Rechts ist die Überlagerung mit einem optischen Sägezahngritter gezeigt, sodass die homogene Phase mit maximaler Intensität in der ersten Beugungsordnung entsteht (der Gitterabstand ist zur Veranschaulichung um Faktor acht erhöht).

sämtliche Experimente dieses *blazed-grating* Hologramm als Grundlage verwendet, um stets mit der ersten Beugungsordnung zu arbeiten.

3.1.4 Laserpropagation

Da die Strahlpropagation für den anregenden Ti:Sa (nahezu) deckungsgleich mit der des abregenden Verdis ist, wird im folgenden nur ein Strahlengang erläutert, der für beide analog gilt.

Bis zum SLM unterliegt die Strahlpropagation einfachen optischen Bauteilen. Neben dem in Abschnitt 3.1.2 beschriebenen AOM kamen lediglich Linsenanordnungen (Teleskope) zur Strahlaufweitung bzw. Strahlverkleinerung, Spiegel und eine $\lambda/2$ -Platte zum Einsatz (Thorlabs, Inc.). Somit wurde die Phase des Lasers noch nicht verändert und dessen Polarisation lediglich um 90° gedreht. Auf dem SLM wird das einlaufende Feld \vec{E}_{in} jedoch durch das projizierte Hologramm $\vec{E}_{\text{SLM}}(nx, my)$ (wobei n und m ganze Zahlen sind), die Aperturfunktion des SLMs $\vec{O}_{\text{SLM}}(x, y)$ und die Aperturfunktion jedes einzelnen Pixels $\vec{O}_{\text{pix}}(x, y)$ verändert^[31]. Die Funktion auf dem SLM lässt sich damit schreiben^[61]:

$$\vec{E}_{\text{SLM}}(nx, my) = \vec{E}_{\text{SLM}}(x, y) \text{comb} \left(\frac{x}{\Lambda}, \frac{y}{\Lambda} \right), \quad (3.5)$$

wobei comb den Dirac-Kamm/Schahfunktion $\left(\text{comb}(x) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} \delta(x - k) \right)$ repräsentiert.

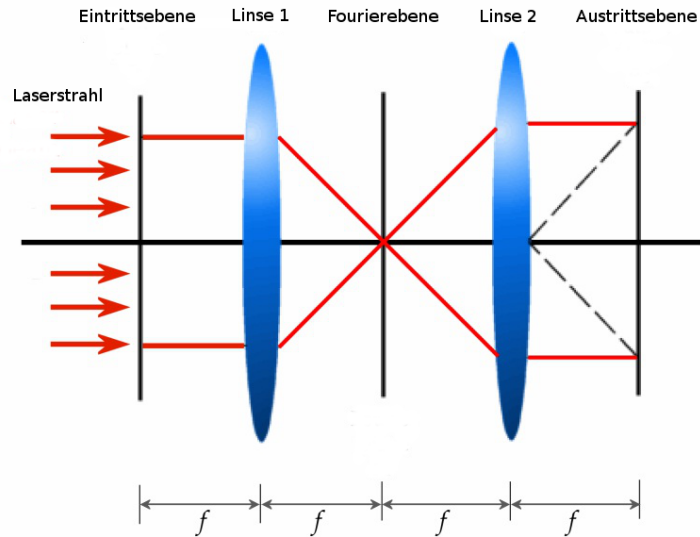
Für das Feld direkt nach dem SLM ergibt sich^[61]:

$$\vec{E}_{\text{out}}(x, y) = \left[\vec{E}_{\text{SLM}}(x, y) \left(\text{comb} \left(\frac{x}{\Lambda}, \frac{y}{\Lambda} \right) \otimes \vec{O}_{\text{pix}}(x, y) \right) \vec{E}_{\text{in}}(x, y) \right] \vec{O}_{\text{SLM}}(x, y), \quad (3.6)$$

mit \otimes als Faltungsoperator. Da der Laserdurchmesser deutlich größer ist als die Apertur des SLMs, kann die dadurch angenommene planare Welle mit homogener Amplitudenver-

Abbildung 3.6: 4f-Aufbau.

Das Licht aus der Eintrittsebene (SLM) in der hinteren fokalen Ebene der Linse 1 wird von dieser in der vorderen Fokalebene fokussiert (= Fourierebene). Dies entspricht mathematisch einer Fouriertransformation, sodass die Beugungsordnungen räumlich getrennt sind und eventuell blockiert werden können. Die Fourierebene wiederum befindet sich in der hinteren fokalen Ebene der Linse 2, welche die Bildinformation in die Austrittsebene (Eintrittspupille des Galvanospiegel-Systems) fouriertransformiert. Modifiziert nach [63].



teilung $\vec{E}_{\text{in}}(x, y)$ vernachlässigt werden. Wie in Abbildung 3.1 dargestellt, befindet sich der SLM in der hinteren fokalen Ebene der Linse (6c) und bildet den Ausgangspunkt für eine sogenannte 4f-Anordnung (s. Abb. 3.6). Somit erhält man in der vorderen Fokalebene die Fouriertransformation^[62]:

$$\vec{R}(\nu_x, \nu_y) = \left[\vec{R}_{\text{SLM}}(\nu_x, \nu_y) \otimes \mathcal{F} \left\{ \text{comb} \left(\frac{x}{\Lambda}, \frac{y}{\Lambda} \right) \right\} \otimes \mathcal{F} \{ \vec{O}_{\text{pix}}(x, y) \} \right] \mathcal{F} \{ \vec{O}_{\text{SLM}}(x, y) \}, \quad (3.7)$$

mit $\vec{R}_{\text{SLM}}(\nu_x, \nu_y) = \mathcal{F} \{ \vec{E}_{\text{SLM}}(x, y) \}$. Der Dirac-Kamm produziert periodische Muster, von denen nur eine einzige Ordnung nicht von der Lochblende (9) in der Fourierebene blockiert wird. Experimentelle Tests zeigten, dass sowohl die Effekte der Fouriertransformation der Pixelapertur, als auch die der SLM-Apertur eine vernachlässigbare Rolle spielen, sodass im Folgenden ausschließlich $\vec{R}_{\text{SLM}}(\nu_x, \nu_y)$ diskutiert wird^[31].

Durch das in Abschnitt 3.1.3 bereits eingeführte Sägezahngritter verändert sich die Feldverteilung auf dem SLM^[31]:

$$\vec{E}_{\text{SLM}}(x, y) = e^{i(\Delta\phi(x,y) + \Delta\Phi_{\text{blaze}}(x,y))} \quad (3.8)$$

und trennt $\vec{R}_{\text{SLM}}(\nu_x, \nu_y)$ in der Fourierebene (9) räumlich vom unmodulierten Licht (nullte Ordnung). Diese räumliche Trennung Δ bestimmt die maximal transmittierte Raumfrequenz $\nu_{t,m}$ und ist abhängig von der Blaze-Gitterperiode Λ_{gra} und der Brennweite der Linse (6c)^[60]:

$$\Delta = \frac{\lambda f}{\Lambda_{\text{gra}}} = \lambda f \nu_{t,m}. \quad (3.9)$$

Um auch hohe Frequenzkomponenten von $\vec{E}_{\text{SLM}}(x, y)$ passieren zu lassen, sollte die Gitterperiode demnach so klein wie möglich gewählt werden. Allerdings führt dies bei einer optischen Differenz von 2π wiederum zu einer schlechteren Beugungseffizienz η ^[64]:

$$\eta = \text{sinc}^2 \left(\frac{1}{N_p} \right), \quad (3.10)$$

wobei N_p die Anzahl der Pixel pro Gitterperiode ist. Aus diesem Grund wurde für sämtliche Experimente ein Five-Level-Grating mit einer Periode von $100 \mu\text{m}$ gewählt.

Um keine weiteren Komponenten in den Strahlengang einbauen zu müssen, die den Aufbau komplexer machen, wird die Amplitudenmodulation parallel zur Phasenmodulation mit dem SLM durchgeführt. Dabei wird die Beugungseffizienz und damit die räumliche Intensität $I(x, y)$ durch lokales Variieren der optischen Phasendifferenz $\phi_0 = \phi_0(x, y)$ verändert^[64]:

$$\eta = \text{sinc}^2\left(\frac{1}{5}\right) \frac{\text{sinc}^2\left(1 - \frac{\phi_0}{2\pi}\right)}{\text{sinc}^2\left(\frac{1 - \frac{\phi_0}{2\pi}}{5}\right)}. \quad (3.11)$$

Somit ergibt sich letztlich für das elektrische Feld nach dem SLM^[31]:

$$\vec{E}_{\text{SLM}}(x, y) = \vec{A}(x, y)e^{i\Delta\Phi(x, y)}, \quad (3.12)$$

mit $|A(x, y)| = \sqrt{I(x, y)}$ als Amplitude. Mittels 4f-Aufbau wird diese Feldverteilung auf die Eintrittspupille des Galvanospiegel-Systems abgebildet, welches wiederum auf die Eintrittspupille des Objektivs (63x Vergrößerung Immersionsöl, Plan-ApoChromat DIC, Zeiss) abbildet. In Kombination mit dem verwendeten invertierten Mikroskop von Zeiss (Axio Observer) kann somit ein großer Bereich bearbeitet werden.

3.1.5 Relativpositionierung von Probe und Laser

Um 3D Strukturen generieren zu können muss der Photolack relativ zum Fokus des Anregungslasers (und des Abregungslasers) bewegt werden. Dafür stehen drei Möglichkeiten zur lateralen Positionierung zur Auswahl: Eine spindelgetriebene motorisierte Zweiachsen-Bühne (Scan IM 130x130, Märzhäuser), eine Dreiachsen-Piezo-Bühne (P-563.3CD, Physical Instruments) und ein Zweiachsen-Galvanospiegel-System (Nanoscribe GmbH). Zur axialen Positionierung existieren zwei Möglichkeiten: Die Entfernung des Objektivs zur Probe und die Piezo Bühne. Somit ist einerseits eine Bewegung der Probe bei fixiertem Fokus und andererseits eine Fokuspositionierung bei fixierter Probe möglich. Die jeweiligen Vor- und Nachteile sind in Tabelle 3.1 aufgelistet. Eine direkte 3D Strukturierung ist also nur mittels Piezo möglich, was jedoch relativ langsam (max. $100 \mu\text{m/s}$) und auf einen kleinen räumlichen Bereich ($300 \times 300 \times 300 \mu\text{m}^3$) beschränkt ist.

Tabelle 3.1: Relativpositionierung von Probe und Laser. Aufgelistet sind sämtliche Möglichkeiten der Relativbewegung zwischen Probe und Laser, sowie deren jeweilige Vor- bzw. Nachteile.

Hardware	Dimension	Geschw.	Range	Genauigkeit
Objektiv	1D, axial	schnell (cm/s)	groß (1,2 cm)	hoch ($<0,1 \mu\text{m}$)
Bühne	2D, lateral	schnell (cm/s)	groß ($13 \times 10 \text{ cm}^2$)	mittel ($1 \mu\text{m}$)
Galvano	2D, lateral	schnell (cm/s)	klein ($400 \times 400 \mu\text{m}^2$)	hoch ($<0,1 \mu\text{m}$)
Piezo	3D	langsam ($\mu\text{m/s}$)	klein ($300 \times 300 \times 300 \mu\text{m}^3$)	hoch ($<0,1 \mu\text{m}$)

Daher bietet es sich an, größere Strukturen in zweidimensionale Ebenen zu teilen und diese schichtweise mit den sehr schnellen und genauen Galvanospiegeln zu realisieren (z.T. 2,5D). Zusätzlich können noch größere Strukturen in einzelne Blöcke individueller Abmessungen aufgeteilt und durch *stitching* (zusammenfügen) mit der Bühne gefertigt werden. Die Entfernung zwischen Objektiv und Probe kommt zudem in der Software „NanoWrite“ als *interface-finder* (*auto-focus*) zum Einsatz, um die Grenzfläche zwischen Glassubstrat und Photolack zu definieren.

Die Auslenkung des Laserfokus bei fixer Probenposition erfolgt durch Verkippen des Strahls, sodass die Formkonstanz der fokalen Intensitätsverteilung gewährleistet ist.

3.2 Messung der fokalen Intensitätsverteilung

Da die fokale Intensitätsverteilung des Anregungslasers maßgeblich zur Strukturqualität beiträgt, muss diese visualisiert und variiert werden können. Gleiches gilt für die Abregungsmoden (*doughnut-/bottleshape-Mode*) des STED-Lasers. Aberrationen durch den experimentellen Aufbau sollen so unter geringem Zeitaufwand erkannt und korrigiert werden. Der Zeitaufwand ist dabei die Motivation für eine Aktualisierung des bis dato verwendeten Scan-Programms. Das zugrunde liegende Prinzip zur PSF-Darstellung ist anschaulich in Abbildung 3.7 dargestellt und gilt sowohl für das Verfahren via Piezo-System (Abschnitt 3.2.1), als auch für die Galvano-Methode (Abschnitt 3.2.2).

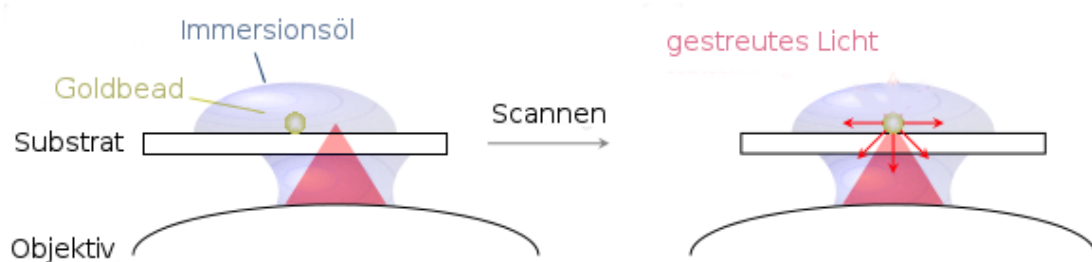


Abbildung 3.7: Scannen. Das Objektiv des invertierten Mikroskops fokussiert den Laserstrahl durch Immersionsöl und Glas hindurch auf die Oberseite des Substrates. Dort befinden sich fixierte Goldpartikel, welche als Punktstreuer fungieren. Durch Relativbewegung von Laser und Goldpartikel wird das Licht positionsabhängig gestreut und aufgesammelt. Modifiziert nach [31].

3.2.1 Piezo-System

Um die fokale Intensitätsverteilung zu messen, werden auf der Oberseite eines Glassubstrates (Dicke 170 μm , Radius 15 mm, BK7 von Menzel) fixierte Goldpartikel (Durchmesser 100 nm, B.I. International) in Immersionsöl relativ zum Laserfokus bewegt. Unter der Annahme, es handle sich dabei um ideale Punktstreuer, ist die zurückgestreute Intensität nahezu isotrop und direkt proportional zur einfallenden Lichtintensität^[65]. Somit kann durch schrittweises Abrastern um den Goldpartikel das lokale Streulicht gemessen und die 3D Intensitätsverteilung mit einer Auflösung jenseits der Auflösungsgrenze des Objektivs gemessen werden. Dabei wird das gestreute Licht durch das fokussierende Objektiv zurück geleitet und auf eine CCD-Kamera am Mikroskop abgebildet (typischerweise 16x16 Pixel pro Partikelposition). Die Relativpositionierung erfolgt bei dieser Methode mit dem Piezo-System, sodass aus Zeitgründen kein vollständiges dreidimensionales Volumen gescannt werden kann, sondern lediglich die drei Hauptebenen (xy -Ebene bei $z = 0$ nm, xz -Ebene bei $y = 0$ nm und yz -Ebene bei $x = 0$ nm) durch das Maximum. Um thermische Drifts und Vibrationen während der Messung zu kompensieren, dient ein Tracking-Algorithmus, welcher den Goldpartikel nach einigen Messpunkten entlang der drei orthogonalen Hauptachsen bewegt. Das gestreute Licht entlang dieser Achsen entspricht näherungsweise einer Gaußverteilung, sodass ein Gauß-Fit das jeweilige Maximum der Hauptachse bestimmt. Dies gilt für die folgenden Scanmesswerte als neuer Koordinatenursprung, wodurch eine korrekte Positionierung über beliebig lange Messzeiten gewährleistet wird. Um das Rauschen weiter zu reduzieren, werden zusätzlich zur Mittelung vier bis fünf Messungen durchgeführt. Mit dieser Methode ergeben sich Messzeiten von einigen Stunden, was eine schnelle und dynamische Aberrationskorrektur unmöglich macht.

3.2.2 Galvanospiegel-System

Mit Hilfe des Galvanospiegel-Systems ist es möglich, die Messdauer der PSF-Darstellung erheblich zu reduzieren, wobei das Grundprinzip unverändert bleibt (Abb. 3.7). Anstelle der relativ langsamen Piezobewegung werden bei dieser Methode die schnellen Galvanospiegel mit Hilfe des Programms NI Labview 2010 (National Instruments Corporation) angesteuert, um relativ zum Fokus die Probe und damit den Goldbead zu bewegen. Außerdem wird der experimentelle Aufbau durch eine Photodiode (DET36A/M, Thorlabs Inc.) am Okular-Port des Mikroskops ergänzt, auf dessen effektive Fläche das Streulicht durch eine Linse ($f = 50$ mm, Thorlabs Inc.) fokussiert wird. Da die Galvanospiegel nur eine Auslenkung in zwei Dimensionen (x, y) erlauben, wird die z -Komponente nach wie vor durch den Piezo gesteuert, sodass Schicht für Schicht gescannt werden kann. Komplette 3D Volumina können dadurch ausgemessen und deren entsprechende Intensitätsverteilungen 3D geplottet werden. Der Tracking-Algorithmus wird ebenfalls auf die Galvanospiegel übertragen, um auch hier einen Zeitgewinn verbuchen zu können. Zur Rauschreduktion werden durch die Photodiode an jeder Position im Raum ca. zehn Messwerte detektiert und das Volumen zusätzlich mehrmals (typischerweise acht bis zehn mal) zur Mittelung gescannt. Es ergeben sich Messzeiten von unter fünf Minuten.

Alternativ kann man bei dieser Methode auch lediglich die drei Hauptebenen scannen, was jedoch aufgrund des resultierenden höheren Piezoanteils bei den xz - und yz -Ebenen nur zu einem geringen Zeitgewinn im Vergleich zum Gesamtvolumen-Scan führt. Somit können nun im Bereich von wenigen Minuten zuverlässige Aussagen bzgl. der fokalen Intensitätsverteilung des Anregungs- und Abregungslasers getroffen und Aberrationen dynamisch und effizient korrigiert werden (Details in Abschnitt 3.3). Die genaue Funktionsweise des Programms findet sich im Anhang.

3.3 Punktspreizfunktion (PSF)

Die Punktspreizfunktion wurde bereits einige Male als Synonym für die fokale Intensitätsverteilung verwendet. Um im Folgenden detailliert auf die Modulation der PSF eingehen zu können, soll an dieser Stelle eine exakte Definition eingeführt werden:

Wenn eine Punktlichtquelle durch eine Linse in deren Brennpunkt abgebildet wird, ergibt sich dort nicht wieder ein Punkt, sondern aufgrund der Welleneigenschaften des Lichtes eine bestimmte Intensitätsverteilung um den Punkt herum (vgl. Abschnitt 2.4). Diese Verteilung wird Punktbildfunktion oder Punktspreizfunktion (englisch: *point spread function*, PSF) genannt^[66]. Das aufgenommene Bild $B(r)$ berechnet sich aus der Faltung der PSF(r) mit der beobachteten Struktur $S(r)$:

$$B(r) = S(r) \otimes \text{PSF}(r) \quad (3.13)$$

Handelt es sich bei der beobachteten Struktur um einen idealen Punktstreuer (Goldbead), so ist $S(r) = 1$ und das aufgenommene Bild $B(r)$ entspricht der PSF.

Die in Abschnitt 2.3 und 2.5.2 auftretende z -elongierte Intensitätsverteilung des Fokus wird durch die Beschränkung der von der Punktlichtquelle ausgehenden Welle auf ein räumliches Segment (Abhängigkeit vom Öffnungswinkel des Objektivs) erklärt. Eine Abbildung des kompletten Raumwinkels würde demnach eine kugelförmige Verteilung mit sich bringen und findet in der 4π -Mikroskopie Anwendung^[67–70].

3.3.1 Zernike Polynome zur PSF Modulation

Aufgrund des nicht-perfekten experimentellen Aufbaus mit sämtlichen fehlerbehafteten Optiken, entspricht die gemessene PSF nicht der idealen, berechneten Intensitätsverteilung. Diese Fehler führen zu einer Abnahme der Maximalintensität und können mit den in Abschnitt 3.2 eingeführten Methoden visualisiert werden.

Tabelle 3.2: Zernike Polynome. Die ersten elf normierten Aberrationspolynome, definiert für eine zirkuläre Apertur mit einheitlichem Radius. j ist die Nummerierung (Noll-Index), n ist die radiale Ordnung, ρ der Radialabstand, m die azimuthale Ordnung und ϕ der azimuthale Winkel^[71].

Klass. Name	j	n	m	Polynom
Piston	1	0	0	1
Tilt x	2	1	1	$\rho \cos(\phi)$
Tilt y	3	1	-1	$\rho \sin(\phi)$
Defokus	4	2	0	$2\rho^2 - 1$
Astigmatismus x	5	2	-2	$\rho^2 \sin(2\phi)$
Astigmatismus y	6	2	2	$\rho^2 \cos(2\phi)$
Koma x	7	3	-1	$(3\rho^3 - 2\rho)\sin(\phi)$
Koma y	8	3	1	$(3\rho^3 - 2\rho)\cos(\phi)$
Trefoil x	9	3	-3	$\rho^3 \sin(3\phi)$
Trefoil y	10	3	3	$\rho^3 \cos(3\phi)$
Sphärisch	11	4	0	$6\rho^4 - 6\rho^2 + 1$

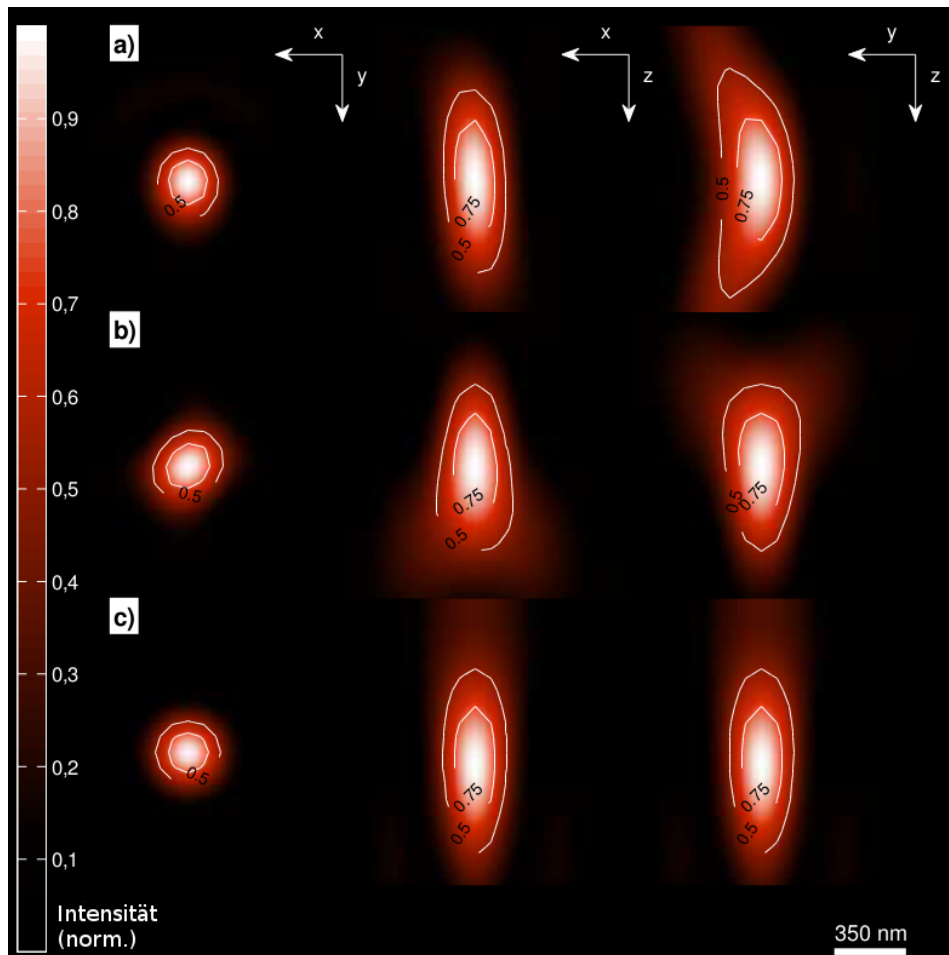


Abbildung 3.8: Aberrationen. Darstellung der theoretisch berechneten PSF-Fehler, erzeugt durch gewichtete Zernike Polynome im Phasenpattern des SLM. (a) Koma mit einem Koeffizienten von 100 nm, (b) 50 nm Astigmatismus, (c) 50 nm sphärische Aberration. Es sind jeweils die Querschnitte durch die drei Hauptebenen gezeigt.

Aberrationen werden i.d.R. durch unabhängige Polynome, die Zernike Polynome, ausgedrückt (Tab. 3.2). Diese werden durch

$$Z_n^m(\rho, \phi) = R_n^m(\rho) \cos(m\phi), \text{ gerade,} \quad (3.14)$$

$$Z_n^{-m}(\rho, \phi) = R_n^m(\rho) \sin(m\phi), \text{ ungerade} \quad (3.15)$$

beschrieben^[72], wobei

$$R_n^m(\rho) = \sum_{k=0}^{(n-m)/2} \frac{(-1)^k (n-m)!}{k! [(n+m)/2 - k]! [(n-m)/2 - k]!} \rho^{n-2k}, \quad (n-m) \text{ gerade,} \quad (3.16)$$

$$R_n^m(\rho) = 0, \quad (n-m) \text{ ungerade} \quad (3.17)$$

die anschließend normierten Radialpolynome sind^[31].

Im Umkehrschluss können diese Zernike Polynome auch zur Korrektur von Aberrationen eingesetzt werden, indem sie mit der entsprechenden Gewichtung dem Phasenpattern auf dem SLM hinzugefügt werden. Abbildung 3.8 zeigt anschaulich die Einflüsse der Zernike Polynome auf die PSF.

3.3.2 Algorithmus zur Berechnung von Intensitäts- und Phasenpattern

Um die gewünschte Intensitätsverteilung im Fokus zu erreichen wurde bisher stets vorausgesetzt, dass die relevanten Phasen- und Intensitätsverteilungen auf dem SLM bekannt sind. Sind jedoch mehrere gezielt angeordnete Voxel gewünscht, deren Erzeugungspattern unbekannt ist, kann auf den von E. Waller entwickelten Algorithmus zur Erzeugung von Multifokussen zurückgegriffen werden^[73]. Dieser beruht auf dem von Di Leonardo *et al.* modifizierten gewichteten Gerchberg-Saxton Algorithmus (GSW)^[74,75].

Als zusätzlichen Freiheitsgrad wird bei dem hier verwendeten Algorithmus optional eine räumliche Amplitudenmodifizierung vorgenommen (Amplituden Gerchberg-Saxton, GSA). Außerdem wird der Algorithmus durch die Berücksichtigung von Defokus und Refokus auf den dreidimensionalen Raum erweitert (GSA3D)^[76,77]. Die Konvergenz ist erreicht, sobald die Einheitlichkeit der Fokusintensität nicht mehr verbessert werden kann (ca. 100 Iterationen). Durch eine homogene Amplitude (A_0) und eine homogene Phase (P_0) auf der Eintrittspupille werden die Startbedingungen bestimmt (vgl. Abb. 3.9). Diese werden mit einer Aperturfunktion (A_{aper}) multipliziert, die innerhalb des Pupillenradius eins und außerhalb null ist. Damit wird gewährleistet, dass keine Interferenzen außerhalb der Pupille in Betracht gezogen werden. Nach der Fouriertransformation der k -ten Iteration wird der Gewichtungsfaktor w des m -ten Spots berechnet und die *target*-Funktion (A_{targ}) wird wie folgt ersetzt^[73,74]:

$$w_m^0 = 1; \quad w_m^k = w_m^{k-1} \frac{\langle |A_{\text{foc},m}^{k-1}| \rangle}{|A_{\text{foc},m}^{k-1}|}; \quad A_{\text{targ},m}^k = w_m^k A_{\text{targ},m}^{k-1} \quad (3.18)$$

Die darauf folgende inverse Fouriertransformation komplettiert eine Iteration. Ohne Berücksichtigung der Amplitude (GSP) wird A_{pup} immer gleich eins gesetzt und nicht moduliert. Im dreidimensionalen Raum wird die Pupillenfunktion zusätzlich mit dem Defokustermin mul-

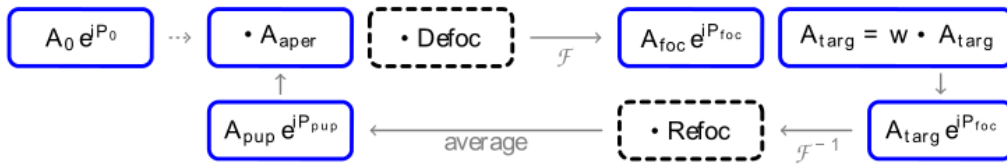


Abbildung 3.9: GSA3D. Der gepunktete Pfeil symbolisiert den Startpunkt des Algorithmus und die gepunkteten Boxen die Terme für den dreidimensionalen Raum. Abbildung aus [73].

tipliziert ($\text{Defoc} = e^{ik_z z}$, mit z als axiale Koordinate im Realraum und k_z im Fourierraum). Analog wird die Targetfunktion nach der inversen Fouriertransformation mit dem Refokuskfaktor ($\text{Refoc} = e^{-ik_z z}$) multipliziert^[73].

Mithilfe dieses Algorithmus können z.B. die Phasen- und Amplitudenpattern einer abregenden fokalen Intensitätsverteilung erzeugt werden, die den Photolack lateral in Schreibrichtung nicht beeinflusst (Abb. 3.10 oben bei Schreibrichtung in x). Die Halbwertsbreite beträgt dabei ca. 100 nm (dies entspricht einem Viertel der *doughnut*-Mode!), wobei in der Mitte ein Minimum von ungefähr 30% entsteht. Somit kann der Abregungsabstand enorm verbessert werden, jedoch geht dies auf Kosten des Intensitätsminimums (bei *doughnut*-Mode ca. 10%). Die räumliche Differenz der beiden Fokusse kann jedoch nahezu beliebig gewählt werden,

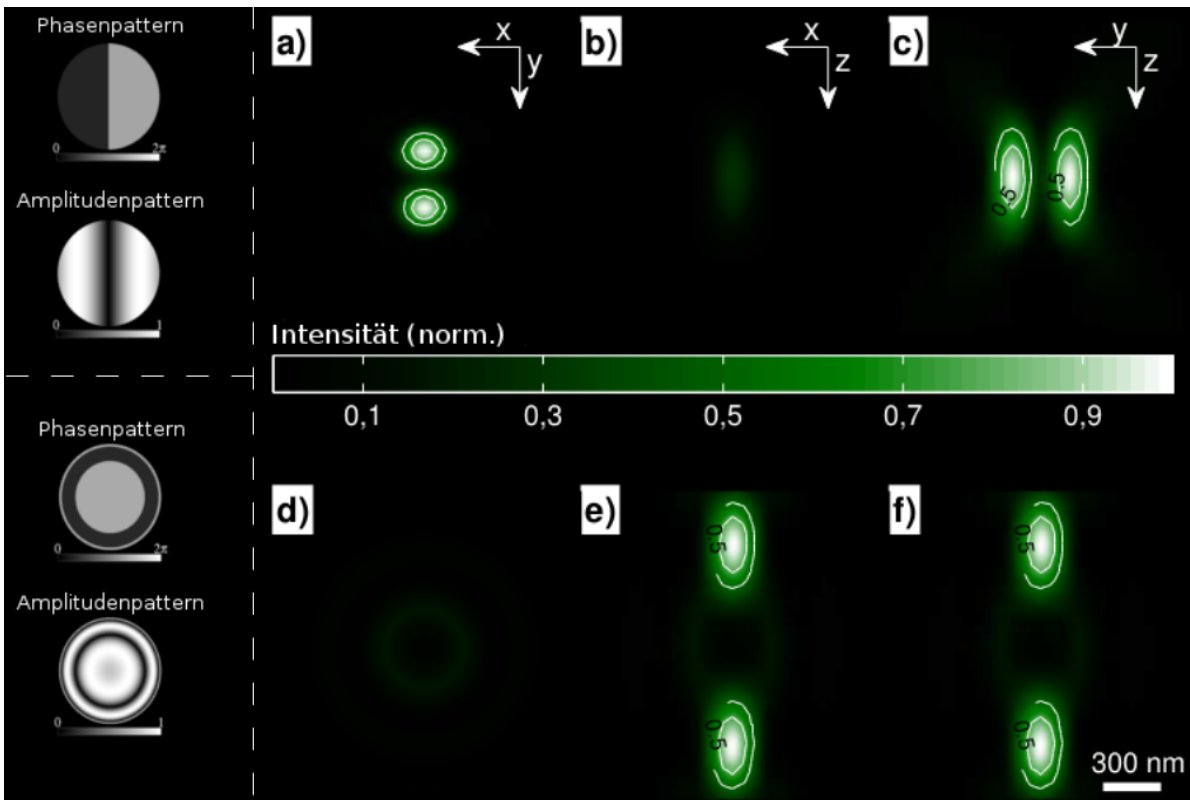


Abbildung 3.10: Multifokus. Theoretische Berechnung von STED-Moden, deren Phasen- und Amplitudenpattern durch obigen Algorithmus erzeugt wurden. a) - c): Zwei Fokusse entlang der y -Achse. d) - f): Zwei Fokusse entlang der z -Achse.

sodass eine vergleichbare Minimalamplitude bei einer Halbwertslücke von 220 nm erreicht werden kann. Da dieser Multifokus entlang der x -Achse vor dem Anregungslaser keine Intensität aufweist, können bei Schreibrichtung entlang x molekulare Prozesse bzw. chemische Photolackveränderungen im Vorfeld der Polymerisation ausgeschlossen oder nachgewiesen werden.

Analog kann ein axialer Multifokus generiert werden (Abb. 3.10 unten), der das Analogon zur *bottleshape*-Mode bildet. Hier wurde zunächst eine Halbwertslücke von ca. 580 nm bei einem Intensitätsminimum von ungefähr 1% erreicht (bei *bottleshape*-Mode: 410 nm und 1%). Sogar Halbwertslücken von unter 300 nm sind theoretisch noch möglich, wobei das Intensitätsminimum dabei noch deutlich unter 20% liegt. Diese konnten jedoch aus Zeitgründen experimentell nicht verifiziert werden.

Durch die Kombination des GSA3D mit einem räumlichen Lichtmodulator lassen sich demnach theoretisch bessere STED-Moden erzeugen, als durch statische Phasenmasken.

3.4 Probenvor- und -nachbereitung

Die bereits erwähnten Glassubstrate (BK7, Menzel) werden vor jedem DLW-Prozess in einem Ultraschallbad bei 40°C zehn Minuten in Isopropanol gesäubert. Im Anschluss wird das Lösungsmittel durch ein weiteres Ultraschallbad in Wasser entfernt. Nachdem das Substrat auf den Probenhalter geklebt wurde (Kleber: Fixogum, Marabu), kann der Photolack tröpfchenweise auf das Substrat aufgetragen werden. Der Probenhalter wird daraufhin mithilfe von Magneten an der Piezo-Bühne/motorisierten Bühne befestigt, sodass nun Strukturen im Photolack generiert werden können.

Nachdem der Schreibvorgang abgeschlossen und das Substrat wieder vom Probenhalter gelöst wurde, erfolgt ein 20 minütiger Entwicklungsvorgang mit Isopropanol, wobei die Strukturen nach unten gerichtet sind. Dadurch wird ein nachträgliches Anlagern des entfernten Photolacks auf dem Substrat unterbunden. Die anschließende Spülung mit Wasser führt zum endgültigen Freilegen der gewünschten Strukturen. Die gesamte Vor- und Nachbereitung der Probe findet unter Laborbedingungen statt.

3.5 Rasterelektronenmikroskop und Ionenfeinstrahlanlage

Um die generierten DLW-Strukturen zu analysieren wird ein Rasterelektronenmikroskop/*scanning electron microscopy* (REM/SEM) zur hochauflösenden Darstellung verwendet (SU-8000, Hitachi). Dabei wird ein Elektronenstrahl erzeugt, der aufgrund einer anliegenden Spannung durch ein Hochvakuum beschleunigt und mittels Magnetspulen auf die Probe fokussiert wird. Durch Wechselwirkungen der Elektronen mit der Probenoberfläche werden die Elektronen zurückgestreut oder abgelenkt und können mittels spezieller Detektoren registriert werden. So wird schrittweise jeder Punkt auf der Oberfläche abgerastert, um aus der jeweiligen Intensität

ein hochauflösendes Bild zusammensetzen^[78]. Da es sich bei den Polymerstrukturen um Isolatoren handelt, wird die gesamte Probe mit einer drei bis fünf Nanometer dicken Iridiumschicht besputtert, um die notwendige Leitfähigkeit zur hochauflösenden Darstellung zu gewährleisten.

Mithilfe einer Ionenfeinstrahlanlage (*focused ion beam*, FIB) können die Strukturen zusätzlich durch einen stark fokussierten Ionenstrahl gefräst werden, um deren innere Beschaffenheit zu analysieren (Helios NanoLab 650, FEI, Operator: Thomas Löber).

4 DLW und STED-DLW im Vergleich

In diesem Kapitel soll der STED-Effekt beim direkten Laserschreiben untersucht werden. Dafür wird zunächst mit Hilfe des abregenden Lasers die Polymerisation vollständig unterdrückt, woraufhin diverse STED-Moden mittels SLM generiert und auf deren STED-Funktionalität analysiert werden. Es soll gezeigt werden, dass die in der Mikroskopie etablierten STED-Moden zu verringerten Linienbreiten und stabileren Strukturen führen. Außerdem soll deren Einfluss mit dem von Multifokussen verglichen werden, um unter Umständen die molekularen Vorgänge im Photolack besser zu verstehen. Zu guter Letzt soll das Auslenkverhalten der Galvanospiegel auf die jeweiligen Wellenlängen im Hinblick auf das Strukturieren von STED-DLW Proben mit hoher Schreibgeschwindigkeit untersucht und verglichen werden.

4.1 Unterdrückung der Polymerisation

Um die Polymerisation erfolgreich zu unterdrücken, muss die fokale Intensitätsverteilung des an- und abregenden Lasers bekannt sein und räumlich überlagert werden. Für sämtliche PSF-Messungen wurde die in Abschnitt 3.2.2 beschriebene Methode verwendet und jeweils über elf Messungen gemittelt.

Nach Aberrationskorrektur mithilfe der Zernike Polynome bei der Hologrammberechnung ergibt sich für den anregenden Ti:Sa-Voxel ($\lambda = 780 \text{ nm}$) die in Abb. 4.1 oben (a)-c)) gezeigte fokale Intensitätsverteilung. Mit Halbwertsbreiten von ca. 370 nm lateral und 990 nm axial weichen die Werte um 19% bzw. 28% von den theoretisch erwarteten Größen ab (vgl. Abschnitt 2.5.2). Das experimentelle Aspektverhältnis beträgt somit ungefähr 2,7. Als Ursache für die Voxelstreckung sind mehrere Aspekte zu nennen: Zum einen handelt es sich in Abschnitt 2.5.2 um ideale, aberrationsfreie Intensitätsverteilungen, die in der Praxis nicht möglich sind. Zwar werden Fehler in der Wellenfront durch Modifizieren der ersten elf Zernike Polynome minimiert (vgl. Abschnitt 3.3.1), jedoch ist eine aberrationsfreie PSF damit nicht zu erreichen. Zum anderen führt jedes optische Bauteil im Strahlengang unweigerlich zu leichten Abbildungsfehlern, die einerseits nicht vollständig erfasst und andererseits nicht komplett korrigiert werden können. Die Galvanospiegel und der dichroitische Strahlteiler sind

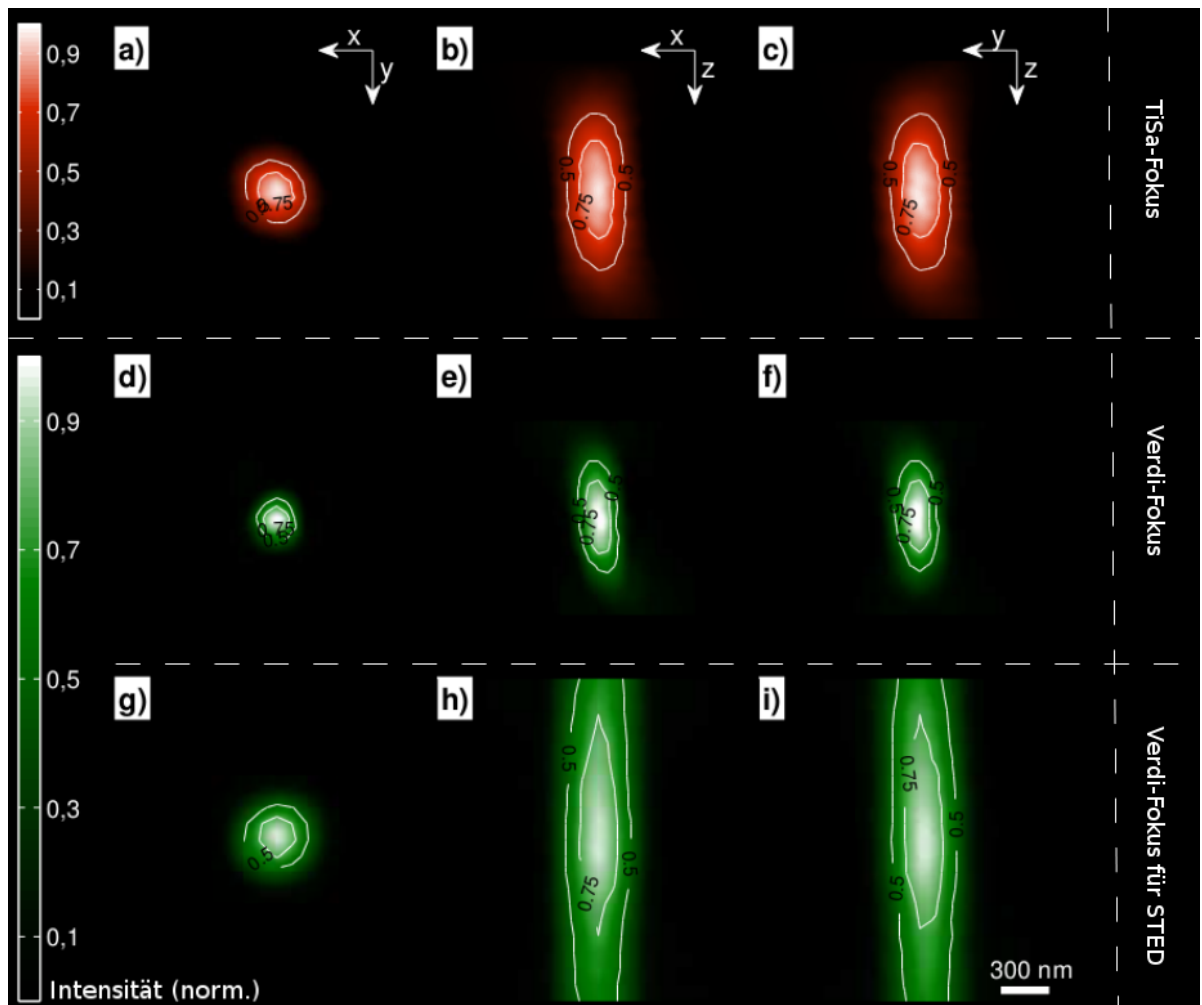


Abbildung 4.1: Fokusse. a)-c): Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung des anregenden Ti:Sa-Lasers. d)-f): Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung des abregenden Verdi-Lasers. g)-i): Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung des anregenden Ti:Sa-Lasers nach Verkleinerung der numerischen Apertur um 53%.

dabei explizit zu nennende Störfaktoren, da sie nach der $\lambda/4$ -Platte durchstrahlt werden und somit die zirkulare Polarisation durch eine stärkere Phasenverzögerung einer der \vec{E} -Feld Komponenten in eine elliptische Polarisation verändern können.

Im mittleren Teil von Abbildung 4.1 (d-f)) ist der gemessene abregende Verdi-Voxel ($\lambda = 532$ nm) dargestellt. Aufgrund der kürzeren Wellenlänge ist auch die fokale Intensitätsverteilung im Vergleich zum Ti:Sa räumlich kleiner. Jedoch ist eine Streckung der Halbwertsbreiten von 212 nm auf 238 nm lateral (12%) und von 516 nm auf 675 nm axial (30%) durch die oben genannten Fehler auch hier nicht zu vermeiden. Da der Verdi-Voxel kleiner als der Ti:Sa-Voxel ist, wird eine vollständige Unterdrückung der Polymerisation nicht möglich sein. Daher wird bei der Berechnung des entsprechenden Hologramms der Radius der Eintrittspupille des Objektivs um 53% verkleinert. Dies entspricht einem verringertem Öffnungswinkel und somit

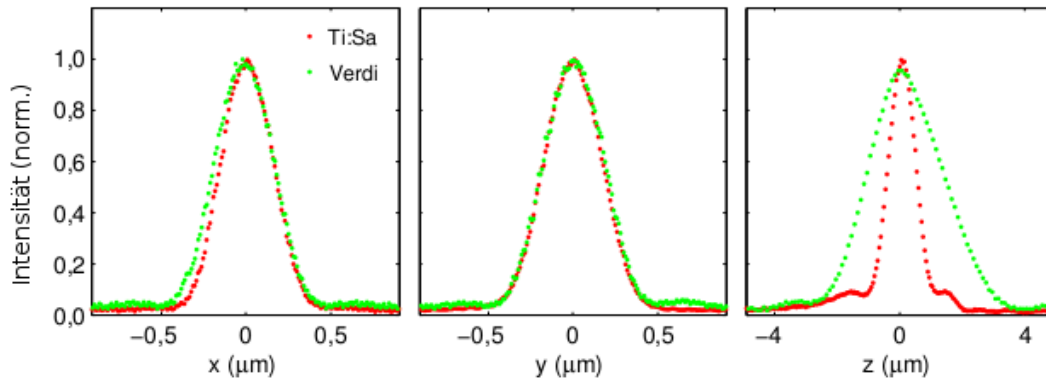


Abbildung 4.2: Räumliche Überlagerung der Fokusse. Der räumliche Versatz der beiden Laserfokusse liegt entlang der drei Hauptachsen unter 10 nm.

einer reduzierten numerischen Apertur. Somit wird der Voxel in allen Raumrichtungen vergrößert und es ergibt sich die in Abb. 4.1 unten (g-i)) dargestellte Intensitätsverteilung. Die Halbwertsbreiten betragen nun 410 nm lateral und 2800 nm axial, sodass der Ti:Sa-Voxel vollständig überdeckt werden kann. Mithilfe der der Zernike-Polynome zwei bis vier (Tilt x , Tilt y und Defokus) erfolgt die räumliche Überlagerung des abregenden Lasers mit dem anregenden, wobei jeweils über sechs *tracking*-Messungen gemittelt wurde. Die Intensitätsmaxima der beiden Voxel liegen entlang der drei Hauptachsen jeweils um weniger als 10 nm auseinander (vgl. Abbildung 4.2).

Unter diesen Voraussetzungen wurden mittels Piezo bei einer Schreibgeschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ horizontale Linien direkt auf das Glassubstrat geschrieben (Abbildung 4.3), wobei das erste und letzte Drittel jeweils in Abwesenheit des abregenden STED-Laser gefertigt wurde. Die Ti:Sa-Leistung betrug dabei 8,2 mW und die Verdi-Leistung 20,1 mW (diese und alle folgenden Leistungswerte wurden an der Eintrittspupille des Objektivs gemessen). In der Mitte ist kein ausgehärteter Photolack zu erkennen, die Polymerisation wurde demnach vollständig unterdrückt. Die dabei verwendeten Laserleistungen wurden exemplarisch gewählt. Abbildung 4.4 zeigt deutlich, dass ein relativ großer Intensitätsbereich zur Polymerisationsunterdrückung geeignet ist, wobei hier immer beide Voxel über die komplette Linienlänge überlagert wurden. Wie erwartet, kann eine steigende Ti:Sa-Leistung nur mit zunehmender Verdi-Leistung kompensiert und die Aushärtung des Photolacks unterbunden werden. Ab ca. 12,8 mW ist die Anregungsintensität jedoch so hoch, dass die Polymerisation auch bei 32,5 mW (100%)

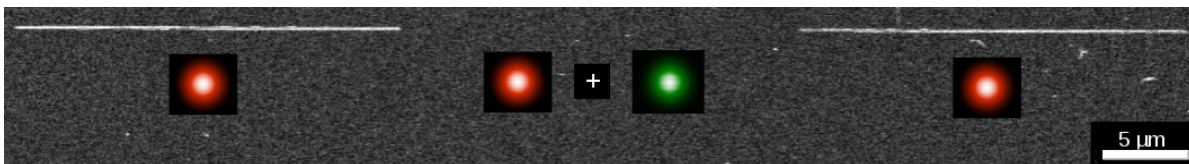


Abbildung 4.3: Unterdrückung der Polymerisation. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mittels DLW gefertigter Linie (weiß) direkt auf dem Glassubstrat. Dabei wurden im Mittelstück die an- und abregenden Laser räumlich überlagert. (Die abgebildeten Fokusse dienen der Veranschaulichung und entsprechen nicht dem Maßstab.)

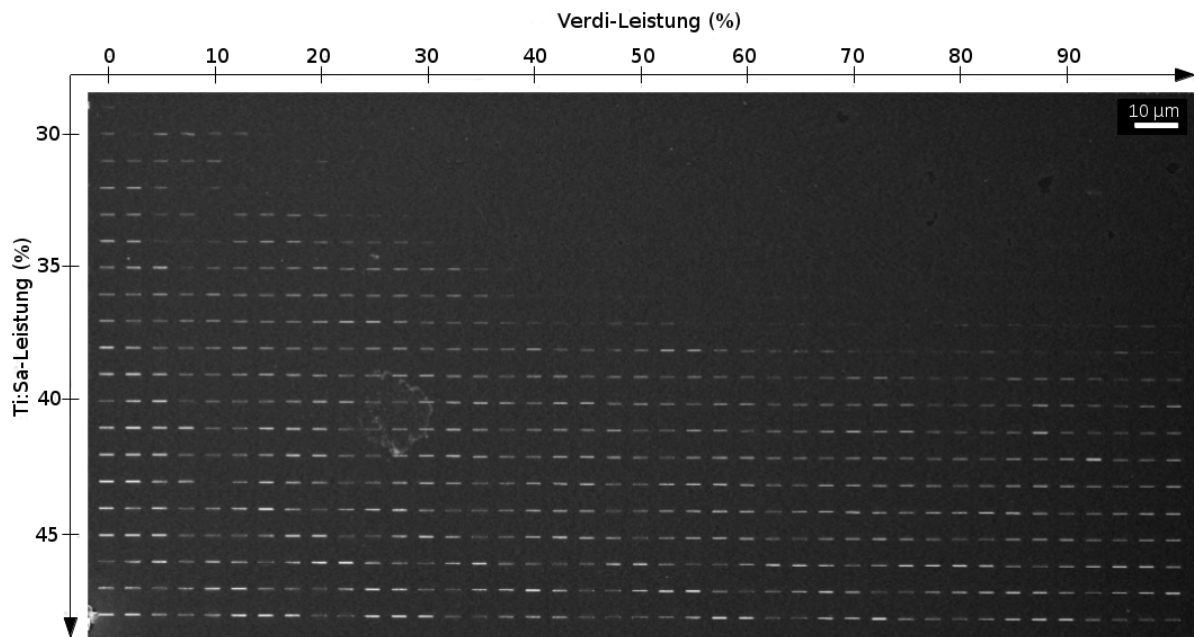


Abbildung 4.4: Laserleistungen im Überblick. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme horizontaler Linien auf dem Glassubstrat bei verschiedenen An- und Abregungsleistungen (Ti:Sa von oben nach unten: 7,1 - 13,7 mW, Verdi von links nach rechts: 0 - 32,5 mW).

Abregungsleistung nicht mehr vollständig unterdrückt werden kann, sodass schwache Linienreste auf dem Substrat sichtbar bleiben.

Fazit: Durch die Kombination des anregenden DLW-Lasers mit einem zusätzlichen abregenden Laser konnte eine Unterdrückung der Polymerisation in dem hier verwendeten Photolack (IP-L 780) erfolgreich gezeigt werden. Der effektive Bereich beschränkt sich dabei auf ca. 7% der möglichen Ti:Sa-Leistung und 90% der Verdi-Leistungen.

4.2 Etablierte Abregungsfokusse

Sowohl in der Fluoreszenzmikroskopie, als auch in der 3D Lithographie haben sich bereits zwei abregende Lasermoden etabliert: Die *doughnut*- und die *bottleshape*-Mode (s. Abschnitt 2.5.2). Laterale Linienbreiten von bis zu 65 nm^[79] und Auflösungen von unter 200 nm^[14], sowie axiale Linienlängen von unter 200 nm^[3,79] konnten dadurch bereits realisiert werden. Dabei wurden starre Phasenmasken und speziell für STED optimierte Photolacke verwendet. Es gilt nun, diese Moden mithilfe von räumlichen Lichtmodulatoren zu erzeugen und die damit in IP-L 780 erreichten Linienbreiten und Auflösung mit den auf Phasenmasken basierenden Werten zu vergleichen.

4.2.1 Doughnut-Abregungsfokus

Die gemessene fokale Intensitätsverteilung der *doughnut*-Mode ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die laterale Halbwertslücke beträgt ca. 130 nm und ist somit aufgrund der verbreiterten Intensitätsverteilung etwas kleiner als der theoretische Wert (140 nm). Das Intensitätsminimum mit ca. 23%, die lateral leicht ovale Form, sowie die Asymmetrie entlang der optischen Achse sprechen für diverse Aberrationen, die nicht korrigiert werden konnten. Das pixelweise Phasenverzögern des SLMs, wodurch keine kontinuierliche, sondern eine diskretisierte Helix als Phasenmaske erzeugt wird, könnte eine Ursache hierfür sein. Generell ist die experimentelle Realisierung der *doughnut*-Mode sehr aberrationsanfällig und kleinste Abweichungen von der zirkularen Polarisation können bereits große Einflüsse auf die Form des Voxels haben. Die räumliche Überlagerung mit dem anregenden Ti:Sa-Fokus ist in Abb. 4.6 gezeigt. Unter diesen Voraussetzungen wurden die in Abbildung 4.7 dargestellten Ergebnisse erzielt, wobei jeweils auf der linken Seite eine horizontale Linie ohne den abregenden Laser und rechts eine Linie in Kombination mit der *doughnut*-Mode geschrieben wurde. Mit zunehmender Verdichtungsleistung nimmt die Linienbreite bei konstanter Ti:Sa-Leistung (9,4 mW) kontinuierlich von 240 nm bis auf den Minimalwert von ca. 120 nm ab (jeweils über die fünf gezeigten Linien gemittelt). Bei noch höheren Abregungsintensitäten ($\geq 40\%$) wird die Polymerisation vollständig unterdrückt. Ohne den stimulierenden Laser wurden bei 6,9 mW Anregungsleistung Linienbreiten von knapp unter 200 nm direkt auf dem Substrat erreicht, wobei diese Intensität nur leicht über der Polymerisationsschwelle liegt und die Qualität der Strukturen aufgrund der geringeren Quervernetzungsdichte deutlich schlechter war. Mithilfe der *doughnut*-Mode konnte die optische Grenze beim DLS durchbrochen und eine Verringerung der Linienbreite um bis zu 50% erreicht werden. Im Hinblick auf die Auflösung konnten ebenfalls Fortschritte erzielt werden, wie Abb. 4.8 zeigt. Ohne den stimulierenden Laser sind Linienabstände von

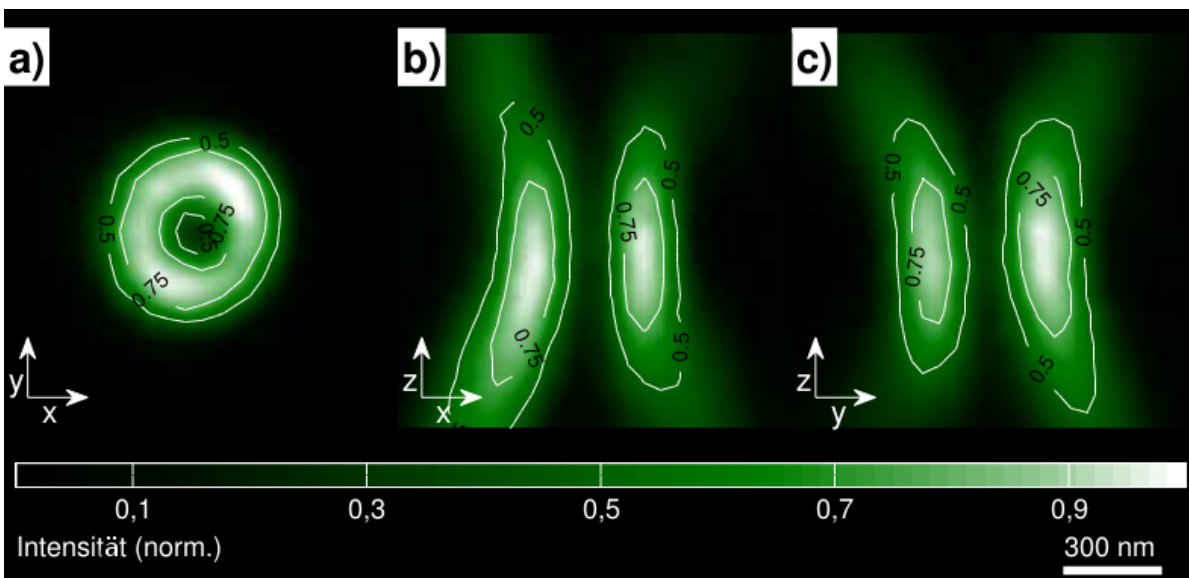


Abbildung 4.5: Doughnut-Mode. Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung der *doughnut*-Mode.

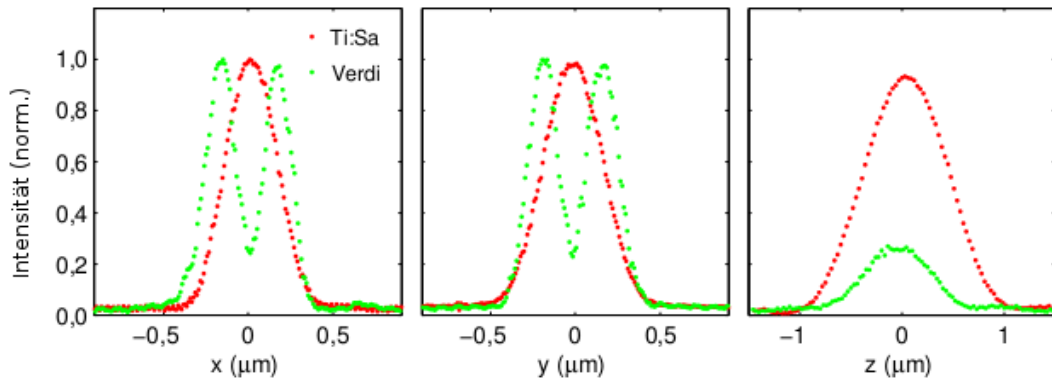


Abbildung 4.6: Räumliche Überlagerung mit der *doughnut*-Mode. Das Intensitätsmaximum des anregenden Lasers liegt räumlich weniger als 10 nm von der lateralen Minimalintensität des abregenden Lasers entfernt.

300 nm (oben) nicht sauber voneinander trennbar, wohingegen die Struktur bei der Kombination mit der *doughnut*-Mode deutlich besser aufgelöst werden kann (unten). Dabei wurde eine Anregungsleistung von 9,4 mW bei 6,4 mW Abregungsintensität verwendet. Der Linienabstand wurde bei diesem Experiment in 50 nm Schritten reduziert, sodass der tatsächliche minimale auflösbare laterale Abstand zwischen 250 nm und 300 nm liegt (250 nm waren in keinem Fall trennbar). Aufgrund von unerwünschten Nebeneffekten (*proximity*-Effekt, Diffusion, Laserschwankungen, etc.) konnten kleinere Abstände trotz Linienbreiten von 120 nm nicht erreicht werden.

Fazit: Mithilfe der *doughnut*-Mode konnte sowohl das effektive Anregungsvolumen lateral um ca. 50% reduziert, als auch die Auflösung leicht verbessert werden. Experimente bei geringeren Ti:Sa- und entsprechenden Verdi-Leistungen sind sicherlich noch erfolversprechender, konnten jedoch aus Zeitgründen im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

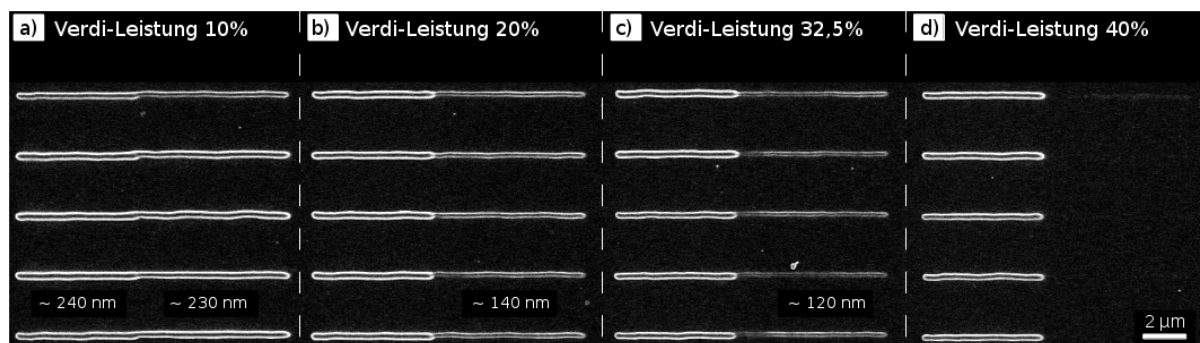


Abbildung 4.7: Linienbreite bei verwendeter *doughnut*-Mode. Verschiedene Abregungsintensitäten führen zu unterschiedlich starker lateraler Unterdrückung der Polymerisation. a) Eine STED-Leistung von 4,1 mW resultiert in 230 nm dicken Linien, b) 5,1 mW resultiert in 140 nm dicke Linien, c) 7,4 mW resultiert in 120 nm dicken Linien und d) 9,2 mW führt zur vollständigen Unterdrückung. Alle Teilbilder wurde mittels REM aufgenommen und es wurde eine Ti:Sa-Anregungsleistung von 9,4 mW verwendet.

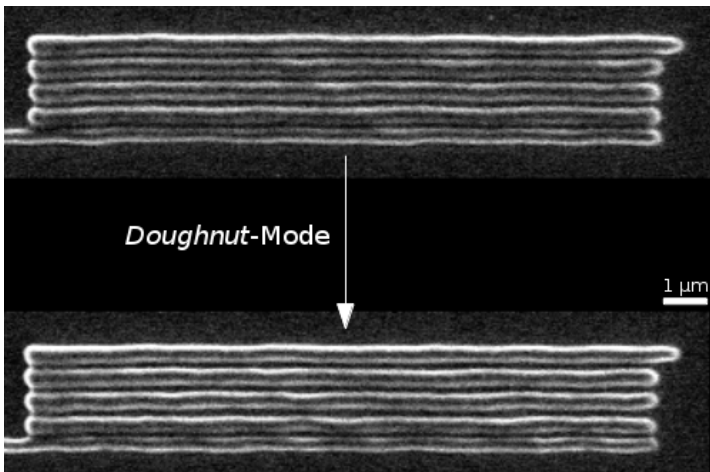


Abbildung 4.8: Auflösung bei verwendeter *doughnut*-Mode. Laterale Linienabstände von 300 nm können ohne STED (oben) kaum voneinander getrennt werden. Mithilfe der *doughnut*-Mode (unten) sind die Linien räumlich klarer trennbar (Anregungsleistung: 9,4 mW, Abregungsleistung: 6,4 mW). Es handelt sich um eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme.

4.2.2 *Bottleshape*-Abregungsfokus

Die *bottleshape*-Mode eignet sich gut, um die axiale Komponente des Anregungsfokus zu verkleinern. Die gemessene fokale Intensitätsverteilung ist in Abbildung 4.9 dargestellt. Dabei wurde neben den üblichen Zernike-Polynomen zur Aberrationskorrektur zusätzlich eine inverse Gauß-Funktion als Amplitudenpattern überlagert, um die Minimalintensität in der Mitte der optischen Achse von 20% auf ca. 5% zu verringern. Der Maximalwert des ringförmigen Teils der PSF in der xy -Ebene bei $z = 0$ (Abb. 4.9 a)) beträgt aufgrund des Gauß-patterns deutlich weniger als die theoretischen 20% und die axiale Halbwertslücke ist mit ca. 470 nm nur 60 nm größer als in Abschnitt 2.5.2. Die räumliche Überlagerung mit dem anregenden Laser ist in Abb. 4.10 gezeigt, wobei die Differenz des axialen *bottleshape*-Minimums und

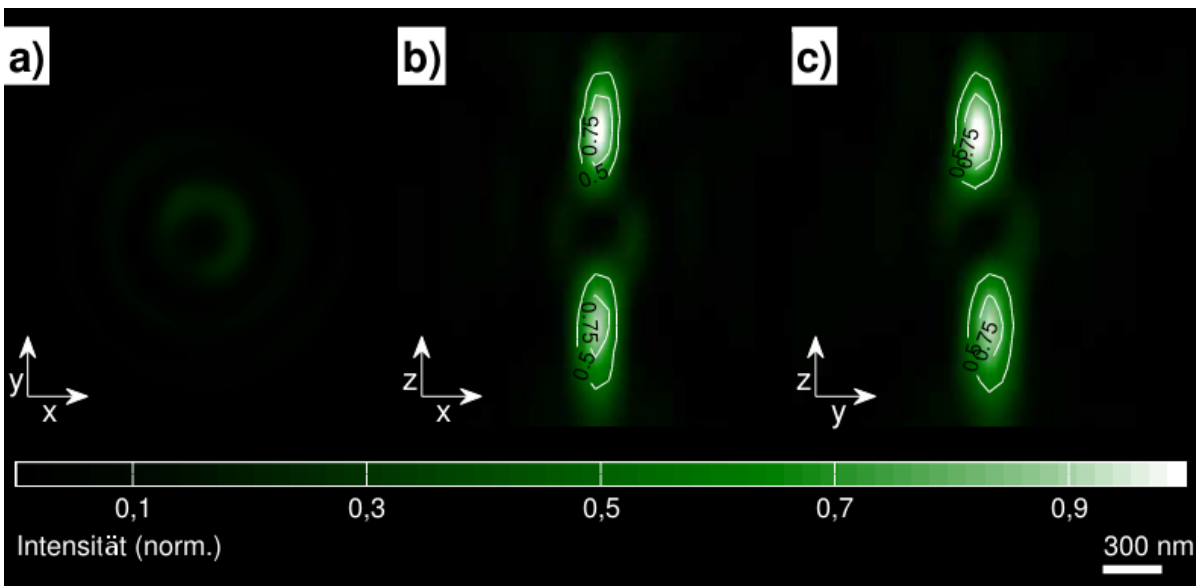


Abbildung 4.9: *Bottleshape*-Mode. Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung der *bottleshape*-Mode. Es wurde zusätzlich eine inverse Gauß-Verteilung als Amplitudenpattern verwendet, um die Nullstelle in der Mitte zu verbessern.

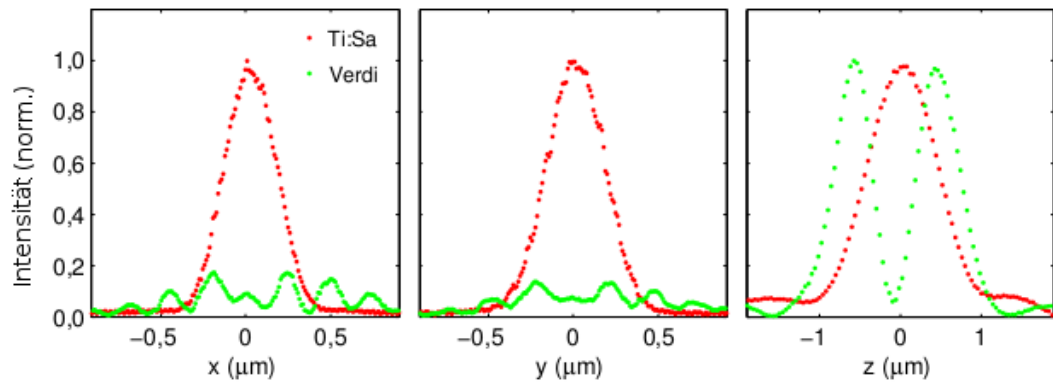


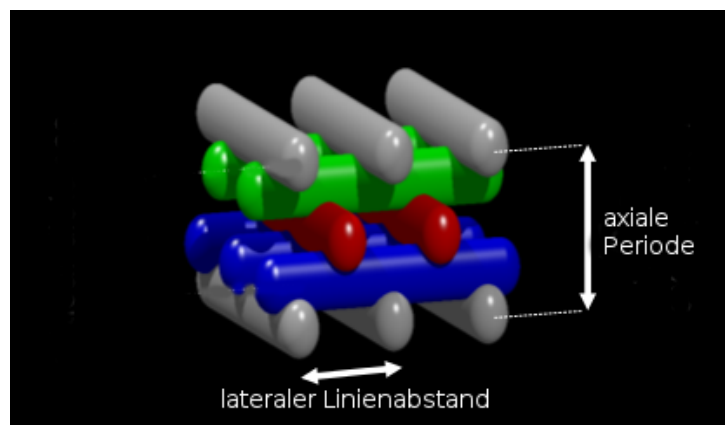
Abbildung 4.10: Räumliche Überlagerung mit der *bottleshape*-Mode. Das Intensitätsmaximum des anregenden Lasers liegt räumlich weniger als 10 nm von der axialen Minimalintensität des abregenden Lasers entfernt.

des Ti:Sa-Maximums weniger als 10 nm beträgt.

Als Teststruktur zur Untersuchung der Linienabmessungen wird der sogenannte *woodpile*^[80] verwendet. Dabei handelt es sich um einen gut erforschten photonischen Kristall^[6,8,80–85], der aus mehreren periodischen Schichten besteht (Abb. 4.11). Jede dieser Schichten wird durch einfachen Linien gebildet, die einen bestimmten lateralen Abstand (a) zueinander haben. Die zweite Schicht (blau) ist gegenüber der ersten (grau) um einen Winkel von 90° um die z -Achse gedreht. Die dritte Schicht (rot) ist äquivalent zur ersten, jedoch um den halben lateralen Linienabstand versetzt. Selbiges gilt für die vierte Schicht (grün) im Bezug auf die zweite. Diese vier Schichten bilden eine axiale Periode c , sodass eine fünfte Lage wieder exakt der ersten entspricht. Die Höhe dieser Periode wird meist mit $\sqrt{2}/a$ gewählt, um eine kubisch-flächenzentrierte (*face-centered cubic*, *fcc*) Symmetrie zu erzeugen. Aufgrund dieser hochperiodischen Anordnung reflektieren *woodpiles* bestimmte Wellenlängen (abhängig von a), wodurch diese bei Beleuchtung mit Weißlicht in den adäquaten Farben für den Betrachter leuchten.

Abbildung 4.12 zeigt oben zwei mit $100 \mu\text{m/s}$ Piezo-geschriebene *woodpiles* mit $a = 600 \text{ nm}$, wobei nur rechts die abregenden *bottleshape*-Mode verwendet wurde. Dabei fällt zunächst die

Abbildung 4.11: *Woodpile*. Schematische Darstellung eines photonischen Kristalls (*woodpile*). Die Lagen zwei und vier sind im Bezug auf eins und drei um 90° gedreht. Sowohl Lage drei, als auch Lage vier sind relativ zu eins und zwei um den halben lateralen Linienabstand $a/2$ verschoben. Abbildung nach [3].



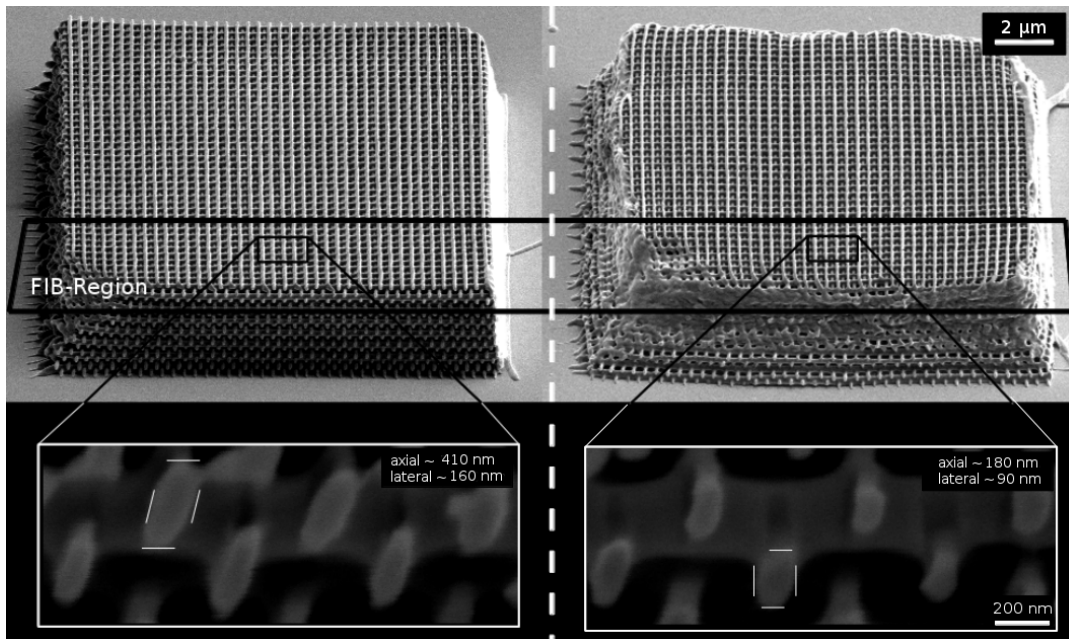


Abbildung 4.12: Woodpiles mit und ohne *bottleshape*-Mode. REM-Aufnahmen unter einem Beobachtungswinkel von 52° von: Links oben: *woodpile* ohne STED bei einer Anregungsleistung von 7,3 mW. Darunter: Querschnitt durch die Polymerisations-Linien. Rechte Seite: Analog ein *woodpile* in Kombination mit der abregenden *bottleshape*-Mode (5,4 mW).

deutlich bessere Strukturqualität des linken *woodpiles* (ohne STED) auf, wohingegen rechts mit zunehmender Höhe die Kanten stark verwischen. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Intensitätskontrolle des an- und abregenden Lasers. Die Ti:Sa-Leistung wird ebenso wie die Piezo-Bewegung direkt über die DLW-Software angesteuert, sodass beide sehr gut aufeinander abgestimmt sind. Die Amplitude des STED-Lasers hingegen wird über das verwendete Hologramm moduliert und ist somit von der Piezo-Bewegung entkoppelt. Dadurch kann die abregende Energiedosis beim Anfahren und Abbremsen des Piezos aufgrund dessen Trägheit höher als die anregende sein und somit qualitativ schlechtere Anfangs- und Endpunkte erzeugen. Das Intensitätsminimum der *bottleshape*-Mode ($> 0\%$) spielt dabei vermutlich ebenfalls eine entscheidende Rolle.

Beide *woodpiles* wurde mittels FIB entlang der markierten Stelle aufgeschnitten, um die einzelnen Linien unter dem Rasterelektronenmikroskop bei einem Neigungswinkel von 52° sichtbar zu machen (Abb. 4.12 unten). Links sind leicht schräg stehende Linienquerschnitte mit axialen Länge von ca. 410 nm und einer lateralen Breite von ca. 160 nm zu erkennen. Dabei wurde die Höhenmessung mit den Faktor $1/\sin(52^\circ)$ multipliziert, um den Beobachtungswinkel zu kompensieren. Im Vergleich dazu sehen die Querschnitte rechts bei axialen und lateralen Abmessungen von ca. 180 nm und 90 nm weniger schräg aus (jeweils gemittelt über fünf bis acht Querschnitte). Das Aspektverhältnis konnte von 2,56 auf 2 verbessert werden. Zudem wurde die Schräglage des Anregungsfokus offensichtlich durch die abregende *bottleshape*-Mode korrigiert, was wiederum für eine verbesserte Strukturqualität im Inneren des *woodpiles* spricht. Nahe der Polymerisationsschwelle (6,9 mW) konnten ohne STED minimale axiale Längen von ca. 290 nm und laterale Breiten von 95 nm erzielt werden, wobei



Abbildung 4.13: Woodpiles mit der *bottleshape*-Mode. Lichtmikroskop-Aufnahme (Auflicht) photonischer Kristalle mit nach unten sinkendem lateralem Linienabstand (a) bei nach rechts steigenden *bottleshape*-Abregungsintensitäten (0 - 15,9 mW). Bis zu 450 nm erzeugen die *woodpiles* bei geeigneter STED-Leistung sichtbare Effekte. Die mit (*) markierten Strukturen werden im Folgenden spektral untersucht.

die entsprechenden Strukturen noch instabiler und unsauberer waren als in Abb. 4.12 rechts. Bezüglich der Funktionalität zeigt Abbildung 4.13 das Verhalten der photonischen Kristalle bei unterschiedlichen Abregungsintensitäten (0 - 15,9 mW) und lateralen Linienabständen (a). Sämtliche *woodpiles* wurden entlang der z -Achse um 30% vorgestreckt, um das Schrumpfen durch den Entwicklungsvorgang auszugleichen. Die Kantenlänge beträgt $20\ \mu\text{m}$ und die Piezo-Schreibgeschwindigkeit $100\ \mu\text{m/s}$. Laterale Linienabstände von 500 nm zeigen bei verschiedenen STED-Amplituden sichtbare Effekte unterschiedlicher Wellenlänge. Demzufolge verändert die *bottleshape*-Mode den effektiven Anregungsvoxel wie erwartet je nach Intensität unterschiedlich stark. Obwohl die Anregungsleistung mit 7 mW deutlich über der Polymerisationsgrenze liegt, sind selbst bei $a = 450\ \text{nm}$ noch sichtbare Effekte erkennbar. Ab 400 nm ist der Füllfaktor (Maß für die Menge des polymerisierten Photolacks pro Volumen) der *woodpiles* auch mithilfe des Abregungslasers noch zu hoch, sodass kein ausgeprägtes Stopband entsteht.

Im Bereich der Polymerisationsgrenze liegt die optische Funktionalitätsgrenze ohne STED bei 500 nm. Der *proximity*-Effekt erlaubt die Fertigung von *woodpiles* unterhalb von $a = 500\ \text{nm}$, wobei diese jedoch qualitativ sehr schlecht und instabil sind. Eine detaillierte spektrale Vermessung der photonischen Kristalle erfolgt in Abschnitt 4.3.2 im direkten Vergleich mit dem abregenden axialen Multifokus.

Fazit: Ähnlich wie bei der *doughnut*-Mode konnte auch axial eine Verbesserung der Linienabmessung und des Aspektverhältnisses durch die Polymerisationsunterdrückung an bestimmten Stellen des anregenden Laser erreicht werden. Durch die Kombination mit der

bottleshape-Mode können selbst bei höheren Ti:Sa-Leistungen stabile Strukturen bei verbesserten optischen Eigenschaften generiert werden. Dies geschieht jedoch auf Kosten der mechanischen Eigenschaften.

4.3 Multifokus

Ein großer Vorteil von räumlichen Lichtmodulatoren gegenüber statischen Phasenmasken ist die Möglichkeit der variablen Nutzung verschiedener Hologramme, um unterschiedliche Lasermoden im Fokus zu erzeugen. Somit kann z.B. der abregende Teil der *doughnut*-Mode in Schreibrichtung unterdrückt werden, indem entlang der *y*-Achse zwei Fokusse erzeugt werden (Multifokus lateral). Diese verhindern die Polymerisation bei einer *x*-Schreibrichtung ebenso wie die *doughnut*-Mode, üben jedoch keinen Einfluss auf den Photolack unmittelbar vor und nach der Polymerisation aus. Analog können zwei Fokusse entlang der optischen Achse (Multifokus axial) die *bottleshape*-Mode simulieren.

4.3.1 Multifokus lateral

Mit dem in Abschnitt 3.3.2 eingeführten Algorithmus wurden die entsprechenden Phasen- und Amplitudenpattern für zwei entlang der *y*-Achse um 300 nm versetzte Fokusse berechnet. Nach Minimierung der Aberrationen ergibt sich die in Abbildung 4.14 gezeigte fokale Intensitätsverteilung. Die experimentelle laterale Halbwertslücke von ca. 130 nm ist um 30% größer als theoretisch erwartet, das Intensitätsminimum liegt mit knapp über 30% relativ nah am Erwartungswert. Somit ist der laterale Multifokus experimentell sehr ähnlich zur *doughnut*-

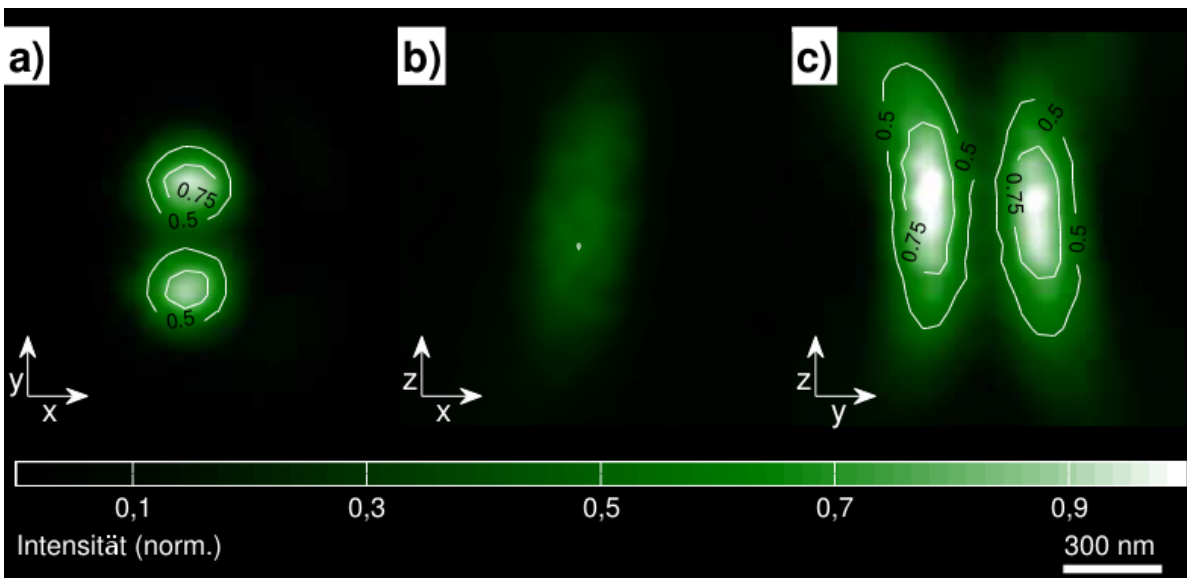


Abbildung 4.14: Multifokus lateral. Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrations-korrigierten fokalen Intensitätsverteilung des lateralen Multifokus.

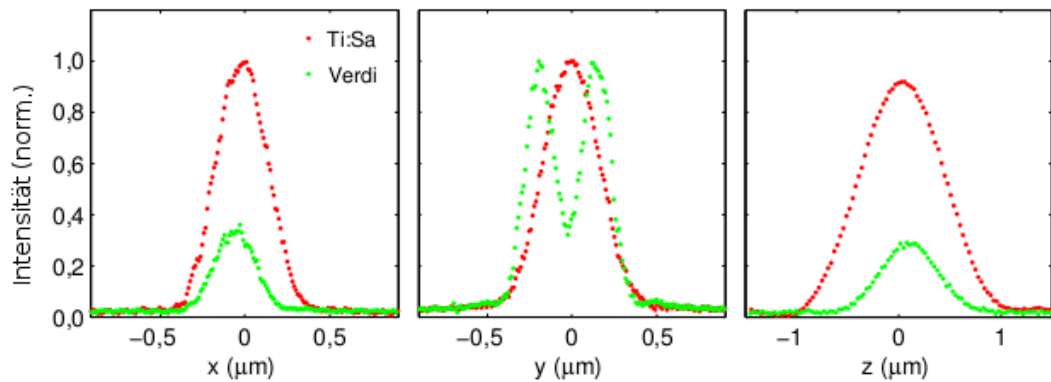


Abbildung 4.15: Räumliche Überlagerung mit zwei lateral versetzten Fokussen. Das Intensitätsmaximum des anregenden Lasers liegt räumlich weniger als 10 nm von der lateralen Minimalintensität des abregenden Lasers entfernt.

nut-Mode, wodurch sehr gut Einflüsse auf die Polymerisationsunterdrückung entlang der Schreibrichtung beobachtet werden können. Die räumliche Überlagerung mit dem anregenden Ti:Sa-Laser ist in Abb. 4.15 dargestellt, wobei dessen Intensitätsmaximum um weniger als 10 nm vom Minimum des lateralen Multifokus entfernt liegt. Abbildung 4.16 a) zeigt die Auswirkungen der abregenden Mode auf die Polymerisationsbreite bei 100 $\mu\text{m/s}$ Piezugeschriebenen horizontalen Linien direkt auf dem Glassubstrat (Ti:Sa-Leistung: 9,4 mW, Verdi-Leistung: 8 mW). Die DLW-Linienbreite konnte so von ca. 240 nm auf 140 nm redu-

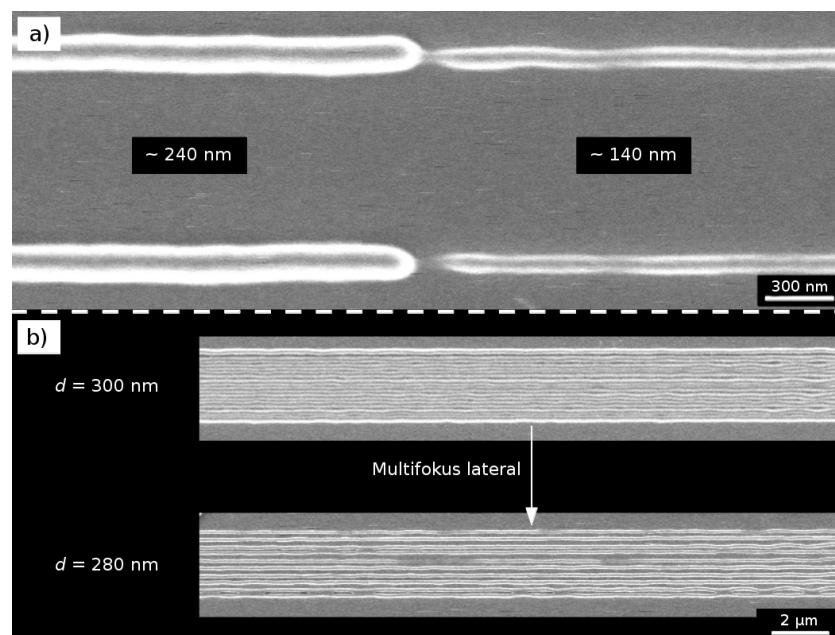


Abbildung 4.16: REM-Aufnahmen des Einflusses eines lateralen Multifokus. Die verwendete abregende Mode reduziert die Polymerisationsbreite um ca. 100 nm a) und verringert den minimalen lateralen Linienabstand auf 280 nm (b).

ziert werden (gemittelt über die beiden gezeigten Linien). Diese Verbesserung gleicht dem Effekt der *doughnut*-Mode. Auch hinsichtlich der Auflösung (Abb. 4.16 b)) ist im Vergleich zur *doughnut*-Mode kaum ein Unterschied erkennbar. Der minimale erreichte Abstand benachbarter Linien (d) liegt ohne STED bei knapp über 300 nm (oben), in Kombination mit dem lateralen Multifokus sind 280 nm entfernte Linien noch getrennt voneinander erkennbar (unten). Hier wurde der Abstand in 20 nm Schritten reduziert, sodass Werte zwischen 300 nm und 250 nm erfasst werden konnten.

Fazit: Da die *doughnut*-Mode und der laterale Multifokus sehr ähnliche Resultate erzielten, scheint die zugeführte abregende Energiedosis unmittelbar vor und nach dem Polymerisationslaser bei der *doughnut*-Mode kaum relevante Effekte auf das Verhalten des Photolacks auszuüben. Die geringen Unterschiede in Linienbreite und Auflösung können nicht mit Sicherheit auf die beiden unterschiedlichen Moden zurückgeführt werden, da innerhalb dieser Größenordnungen auch Amplitudenschwankungen der Laser oder Vibrationen bzw. Schwingungen des optischen Tisches zu Fehlern beitragen können. In der Praxis ist es jedoch deutlich einfacher, mittels SLM den lateralen Multifokus möglichst aberrationsfrei zu erzeugen als die *doughnut*-Mode, da letztere deutlich anfälliger für eine nicht exakt zirkulare Polarisierung und Astigmatismus ist.

4.3.2 Multifokus axial

Analog zu den zwei Fokussen entlang der y -Achse können auch zwei Fokusse entlang der z -Achse generiert werden. Das aberrationskorrigierte Ergebnis ist in Abb. 4.17 dargestellt, wobei

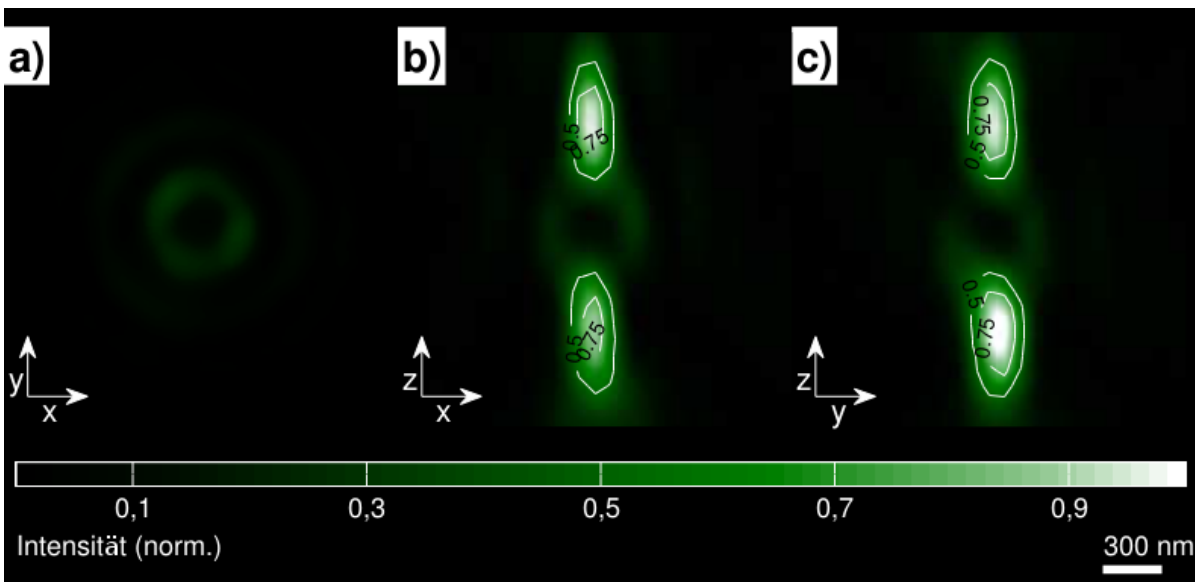


Abbildung 4.17: Multifokus axial. Querschnitt durch die drei Hauptachsen der gemessenen aberrationskorrigierten fokalen Intensitätsverteilung des axialen Multifokus. Es wurde zusätzlich eine inverse Gauß-Verteilung als Amplitudenpattern verwendet, um die Nullstelle in der Mitte zu verbessern.

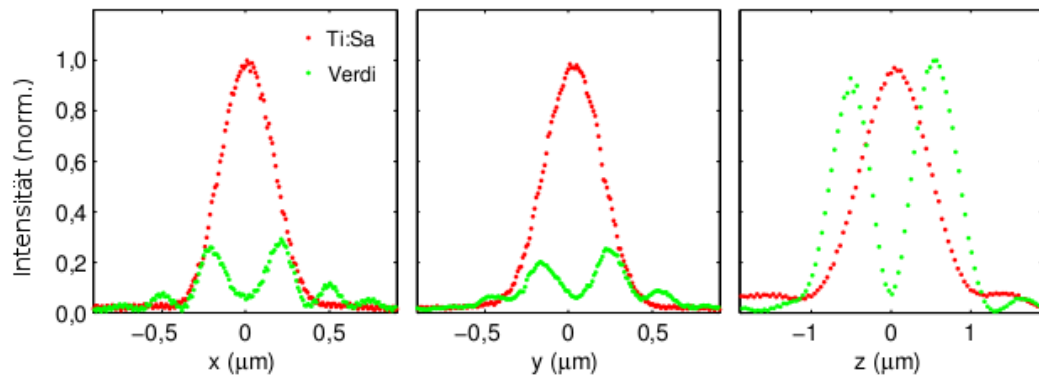


Abbildung 4.18: Räumliche Überlagerung mit zwei axial versetzten Fokussen. Das Intensitätsmaximum des anregenden Lasers liegt räumlich weniger als 10 nm von der axialen Minimalintensität des abregenden Lasers entfernt.

analog zur *bottleshape*-Mode zusätzlich eine inverse Gauß-Funktion als Amplitudenpattern verwendet wurde. Dadurch konnte das Intensitätsminimum in der Mitte von ca. 20% auf unter 5% verringert werden. Die ringförmige Interferenzerscheinung in der *xy*-Ebene bei $z = 0$ ist mit ca. 23% deutlich stärker ausgeprägt als bei der *bottleshape*-Mode und konnte nicht unterdrückt werden. Eine axiale Halbwertsbreite von ungefähr 460 nm ist deutlich besser als

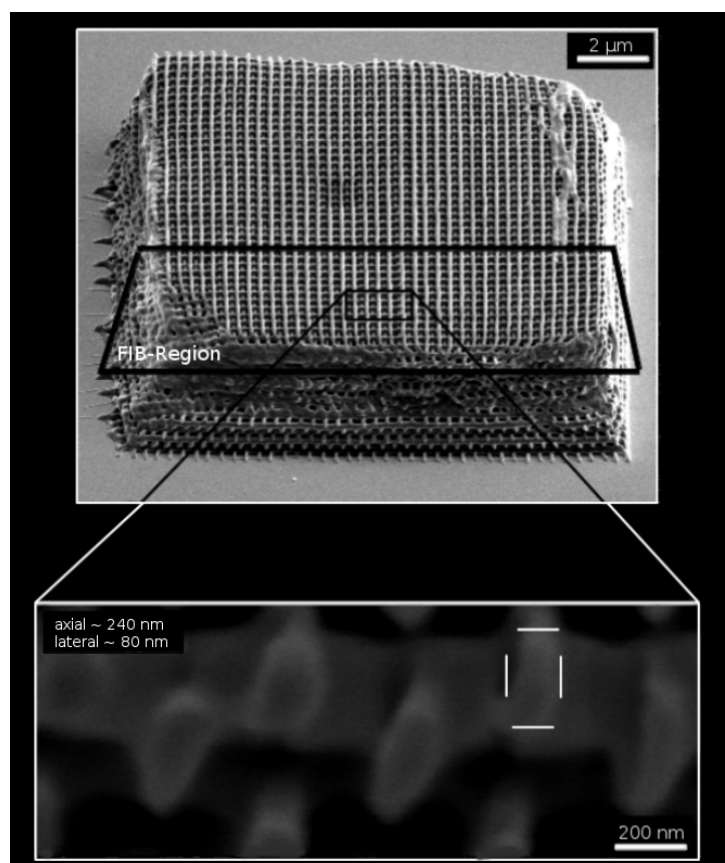


Abbildung 4.19: REM-Aufnahme eines mit einem axialen Multifokus kombinierten *woodpiles*. Die Ränder des *woodpiles* sind durch den abregenden axialen Multifokus analog zur *bottleshape*-Mode qualitativ schlechter als ohne STED (oben), jedoch konnten die Polymerisationslinien axial auf ca. 240 nm und lateral auf 80 nm reduziert werden (unten) (Anregungsleistung: 7,3 mW, Abregungsleistung 5,9 mW).

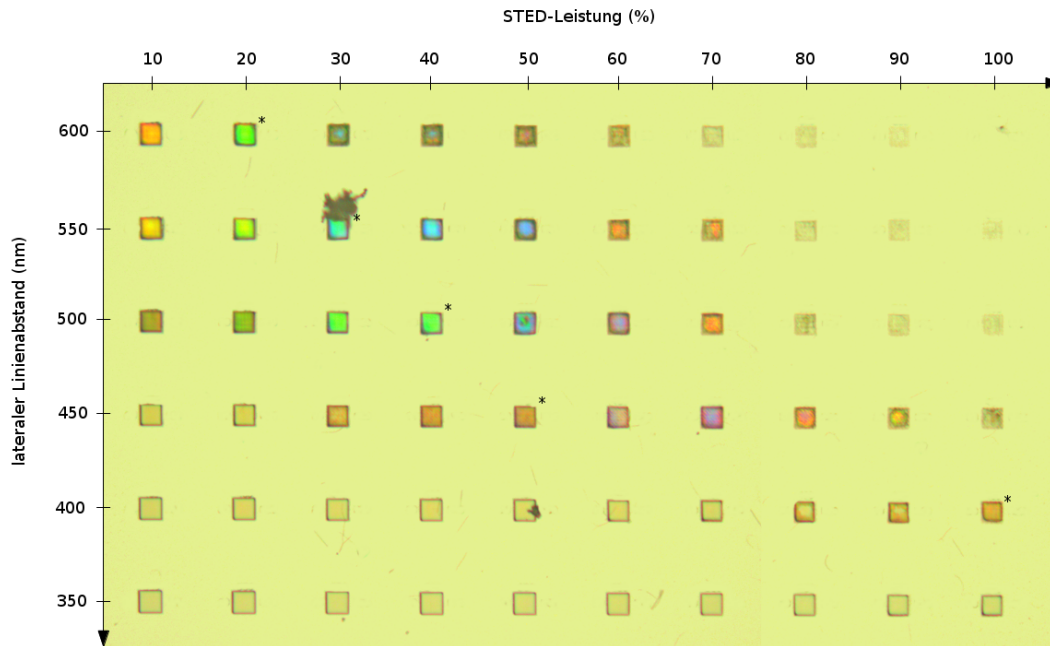


Abbildung 4.20: Woodpiles in Kombination mit einem axialen Multifokus. Lichtmikroskop-Aufnahme (Auflicht) photonischer Kristalle mit nach unten sinkendem lateralem Linienabstand (a) bei nach rechts steigenden axialen Multifokus-Abregungsintensitäten (0 - 13,5 mW). Bis zu 450 nm erzeugen die *woodpiles* bei geeigneter STED-Leistung sichtbare Effekte. Die mit (*) markierten Strukturen werden im Folgenden spektral untersucht.

erwartet (580 nm), was analog zur *bottleshape*-Mode in der axialen Streckung der beiden Fokuse begründet liegt. Abbildung 4.18 zeigt die räumliche Überlagerung der beiden Laser, wobei auch hier die axiale Differenz unter 10 nm liegt. Ein so generierter *woodpile* ist in Abbildung 4.19 gezeigt. Die Strukturqualität an den Kanten ist ebenfalls deutlich schlechter als ohne den abregenden Fokus, was analog zur *bottleshape*-Mode erklärt werden kann. Die Linienabmessungen konnten auf 240 nm axial und 80 nm lateral verbessert werden (jeweils über sechs Querschnitte gemittelt), was zu einem verschlechterten Aspektverhältnis von 3 führt. Aufgrund der relativ hohen Intensität in der xy -Ebene bei $z = 0$ wurde die laterale Komponente des Polymerisationslaser stärker unterdrückt als durch die *bottleshape*-Mode, sodass die resultierende kleinere laterale Linienbreite bei gleichzeitig größerer axialer Länge zu dem verschlechterten Aspektverhältnis führt.

Das spektrale Verhalten der Multifokus-*woodpiles* ist in Abbildung 4.20 gezeigt. Diese besitzen ebenfalls eine Kantenlänge von 20 μm , wurden axial um 30% gestreckt und mittels Piezo bei einer Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ gefertigt. Analog zur *bottleshape*-Mode verkleinert sich die Wellenlänge des reflektierten Lichts mit zunehmender Abregungsintensität. Laterale Linienabstände von 450 nm zeigen definitiv sichtbare Veränderungen, selbst bei $a = 400$ nm und hoher STED-Leistung scheinen noch Effekte aufzutreten .

Abbildung 4.21 zeigt das detaillierte spektrale Verhalten der oben markierten *woodpiles*. Die Daten wurden mithilfe eines Fourier-Transformations-Infrarotspektrometers (FTIR, Hy-

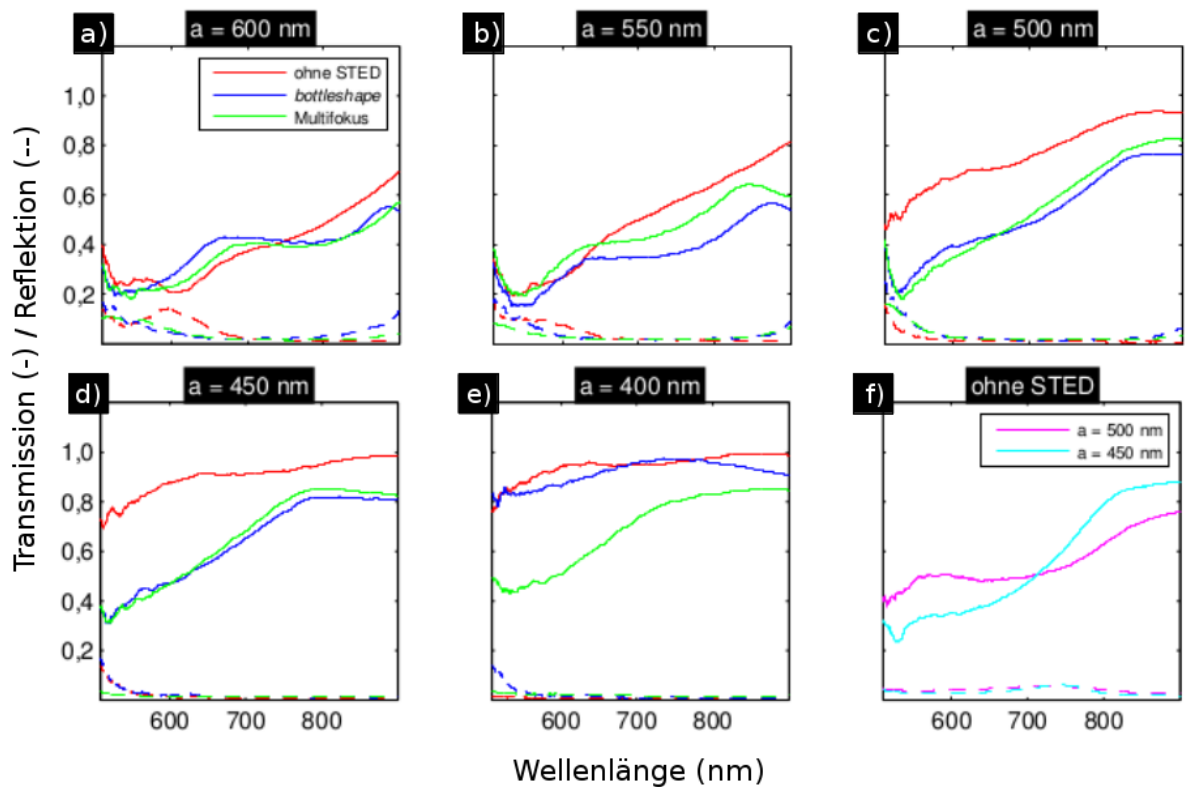


Abbildung 4.21: FTIR-Aufnahme beispielhafter *woodpiles*. a) - e): Transmissions- und Reflektionsverhalten der oben markierten photonischen Kristalle bei sinkendem lateralem Linienabstand (600 nm - 400 nm). f): Transmissions- und Reflektionsverhalten nahe bzw. unterhalb der Polymerisationsschwelle für zwei *woodpiles* ohne STED. (Kurven über 100 Messpunkte geglättet).

perion 3000, Bruker) im Transmissions- und Reflektionsmodus aufgenommen. Dabei wird eine Halogenlampe (Weißlich) durch einen Strahlteiler in zwei Teilstrahlen zerlegt, von denen einer auf einen räumlich fixierten und der andere auf einen beweglichen Spiegel trifft und reflektiert wird. Je nach Position des Spiegels und der Frequenzen interferieren beide Teilstrahlen nach dem Zusammenfügen unterschiedlich stark, sodass die resultierende Welle die Probe je nach Spiegelposition mit der entsprechenden Amplitude beleuchtet. Das transmittierte oder reflektierte Signal wird detektiert und das so erhaltene Interferogramm mittels Fourier-Transformation in das charakteristische Absorptions- bzw. Transmissionspektrum überführt^[86].

Bei $a = 600$ nm (a)) zeigen die Transmissions- und Reflektionskurven ohne STED, in Kombination mit der *bottleshape*-Mode und mit dem Multifokus ein sehr ähnliches Verhalten, das erwartete Stopband bei ca. 800 nm^[3] ist jedoch nicht zu erkennen. Bei lateralen Linienabständen von 550 nm bis 450 nm (b-d)) tritt ohne die Verwendung einer STED-Mode eine deutliche Abnahme der Transmission auf, was auf den steigenden Füllfaktor der *woodpiles* zurückzuführen ist. Durch die Verkleinerung des Anregungsvoxels durch stimulierte Emission sind photonische Kristalle mit $a = 450$ nm für bestimmte Wellenlängen immer noch relativ transparent (ca. 40%), jedoch sind in keinem der Fälle die erhofften Stopbänder zu erkennen. Bei einem lateralen Linienabstand von 400 nm (e)) wirkt sich ausschließlich der Multifokus

auf das Transmissionsverhalten des *woodpiles* aus. Nahe und unterhalb der Polymerisationsgrenze (f) zeigen die aufgrund des *proximity*-Effekts erzeugten *woodpiles* teilweise eine 40%ige Transmission, bei einer enorm schlechten Strukturqualität.

Fazit: Das Transmissionverhalten der photonischen Kristalle konnte mithilfe von STED bei niedrigeren lateralen Linienabständen gegenüber dem Standard-DLW verbessert werden, jedoch sind die optischen Farbeindrücke aufgrund des Fehlens der Stopbänder eher auf Gitter- oder Streueffekte zurückzuführen. Eine Ursache dafür könnte eine zu kleine Kantenlänge (20 μm) der *woodpiles* sein, die aufgrund der verwendeten STED-Moden zusätzlich verringert wurde (s. Abb. 4.12 und 4.19). Es gilt somit, dieses Experiment mit größeren *woodpiles* zu wiederholen.

Zwischen den beiden axialen Abregungsmoden (Multifokus und *bottleshape*-Mode) sind kaum merkliche Unterschiede festzustellen. Die notwendige abregende Intensität ist beim Multifokus etwas niedriger als bei der *bottleshape*-Mode, was auf eine stärkere räumliche Komprimierung der Energie hindeutet. Dieser Eindruck wird durch die kleinere axiale Halbwertslücke untermauert. Die allgemeine Strukturqualität leidet unter beiden Abregungsformen, übertrifft aber dennoch die Qualität der Fertigung nahe der Polymerisationsgrenze ohne den Verdi-Laser. Somit konnte das Standard-DLW in seinen Linienabmessungen auf Kosten der mechanischen Qualität verbessert werden.

Außerdem wurde das Potential der räumlichen Lichtmodulatoren im Rahmen dieser Arbeit längst nicht ausgeschöpft. So können die axialen Fokusse beispielsweise ohne massive Intensitätszunahme in der Mitte näher aneinander gerückt werden, um eine deutlichere Verbesserung des Aspektverhältnisses und damit möglichen 3D-Strukturdetails zu erreichen. In der Theorie ist eine axiale Halbwertslücke von ca. 260 nm möglich, wobei die mittige minimale Intensität noch bei unter 30% liegt.

4.4 Beeinflussung des Photolacks

Aufgrund der geringen Unterschiede im Polymerisationsverhalten bei der Kombination des Anregungslasers mit der *doughnut*-Mode und des lateralen Multifokus, scheint die zugeführte Abregungsenergie den Photolack nur geringfügig oder überhaupt nicht zu beeinflussen. Um dies näher zu untersuchen, wurden die Intensitätsmaxima der beiden Laserfokusse aus Abschnitt 4.1 in Schreibrichtung räumlich unterschiedlich weit voneinander getrennt (0 nm bis 300 nm, s. Abb. 4.22) und 5 μm lange Linien mit einer Piezo-Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ direkt auf das Substrat geschrieben. Dabei wurde die Abregungsleistung jeweils von links nach rechts in 5% Schritten (0 - 32,5 mW) und die Anregungsintensität von oben nach unten in 1% Schritten (7,1 - 10,9 mW) erhöht. Links ist das Polymerisationsverhalten zu sehen, bei dem der abregende Laser räumlich vor den anregenden platziert wurde, rechts das Verhalten bei einer Platzierung dahinter. Ein Versatz von 100 nm entspricht bei der verwendeten Geschwindigkeit einer zeitlichen Differenz von 1 ms, 200 nm entsprechen 2 ms und 300

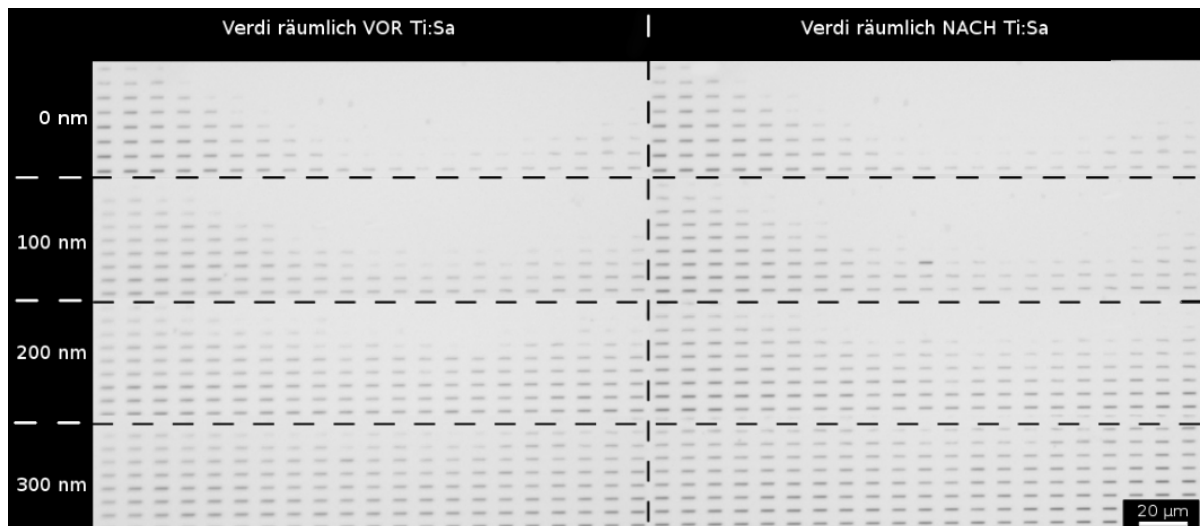


Abbildung 4.22: Räumlicher Fokusversatz. Eine räumliche Distanz des abgelenkten Fokus von 0 nm bis 300 nm zeigt sowohl bei einer Platzierung vor dem Polymerisationslaser, als auch dahinter das gleiche Verhalten (Lichtmikroskop-Aufnahme). Von links nach rechts wurde jeweils die Abblendleistung in 5% Schritten (0 - 32,5 mW) und von oben nach unten die Anregungsleistung jeweils in 1% Schritten (7,1 - 10,9 mW) erhöht.

nm 3 ms. Auf dieser Zeitskala finden quantenmechanische Effekte wie die stimulierte Emission nicht mehr statt, da die Lebensdauer der angeregten Zustände im Photolack im Bereich von Nano- bis Mikrosekunden liegen^[3]. Der Effekt der Polymerisationsunterdrückung erfolgt analog zu Abschnitt 4.1, wobei mit zunehmender Entfernung der Fokusse die Möglichkeit der Leistungskombinationen abnimmt. Bei 300 nm ist nahezu keine Unterdrückung mehr zu erkennen. Einer Distanz von 100 nm entspricht einem Schnittpunkt beider Fokusse entlang der x -Achse bei über 95% der Intensität (für 200 nm: 80%, 300 nm: 60%). Ob der abgelenkte Fokus dabei vor oder hinter dem Anregungslaser platziert ist, spielt keine Rolle, da sich die Bilder links und rechts im Rahmen der Genauigkeit nicht unterscheiden.

Fazit: Somit konnte gezeigt werden, dass der stimulierende Laser offensichtlich keine Präparation des Photolacks verursacht, sodass das Polymerisationsverhalten durch die vorher oder nachher zugeführte Energie in Schreibrichtung nicht beeinflusst wird. Stimulierte Emission scheint demnach der wichtigste Prozess zur Unterdrückung der Polymerisation zu sein. Gleichzeitig konnte ein Gefühl für den maximalen Fokusabstand entwickelt werden, bei dem diese Unterdrückung gerade noch stattfindet.

4.5 Einfluss des Galvanospiegel-Systems

In dieser Arbeit wurden sämtliche DLW-Experimente mit dem Piezo-System bei einer Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ durchgeführt, sodass die Probe relativ zu den fixierten Lasermo-

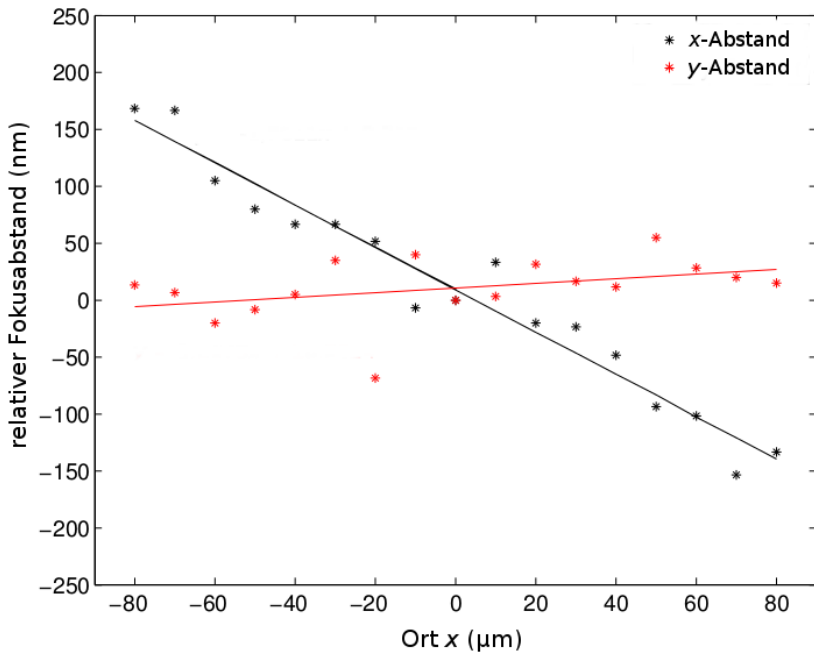


Abbildung 4.23: Relativer Fokusabstand. Bei einer Auslenkung entlang der x -Achse werden die an- und abregenden Laserfokusse entlang der selben Achse unterschiedlich stark ausgelekt. Das gleiche Verhalten tritt bei einer Auslenkung entlang der y -Achse auf.

den bewegt wurde. Dadurch konnten die Fokusse an jeder Position als konstant angenommen werden. Um auch bei deutlich höheren Geschwindigkeiten mittels Galvanospiegel-System hoch aufgelöste Strukturdetails generieren zu können, muss zunächst das Verhalten der Galvanospiegel auf die beiden verwendeten Wellenlängen untersucht werden, da in diesem Fall die Laserfokusse relativ zur fixierten Proben bewegt werden. Zu diesem Zweck wurde mithilfe des in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen Programms entlang der x - und y -Achse bei verschiedenen Positionen ($-80 \mu\text{m}$ bis $+80 \mu\text{m}$ in $10 \mu\text{m}$ Schritten) die räumliche Differenz der beiden Lasermoden aus Abschnitt 4.1 gemessen. Dabei wurde an jeder Stelle über sechs Messungen gemittelt. Das Verhalten entlang der x -Achse ist stellvertretend für beide Achsen in Abbildung 4.23 dargestellt. Die räumliche Differenz in y -Richtung verändert sich über die gesamten $160 \mu\text{m}$ nur sehr leicht (rote Fitkurve). Der Fokusabstand in x -Richtung hingegen zeigt ein systematisches lineares Fehlverhalten von ca. 170 nm bis -150 nm (schwarze Fitkurve), sodass die Auslenkung der beiden Fokusse je nach Wellenlänge ein charakteristisches Verhalten zeigt. Für den abregenden Laser gilt somit zur Umrechnung von Position (μm) in Spannung (V) ein anderer Skalierungsfaktor als für den anregenden. Der selbe Effekt ist bei einer Positionierung entlang der y -Achse zu beobachten, wobei natürlich der relative Fokusabstand in y -Richtung der entscheidende Faktor ist.

Fazit: Beim direkten Laserschreiben ist die Erzeugung mit STED kombinierter Strukturen mithilfe des Galvanospiegel-Systems prinzipiell möglich, diese sind jedoch auf einen Bereich von maximal $+50 \mu\text{m}$ bis $-50 \mu\text{m}$ räumlich beschränkt. Beträgt die Differenz der beiden Fokusse mehr als 100 nm , ist je nach verwendeten Moden die Überlagerung zu schlecht, um noch hoch aufgelöste Details generieren zu können. Dieses Problem kann durch die Zerlegung größerer Strukturen in kleinere (*stitching*, s. Abschnitt 3.1.5) gelöst werden wodurch die Einschränkung auf einen Strukturierungsradius von $50 \mu\text{m}$ somit aufgehoben wird.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Diplomarbeit konnte das etablierte direkte Laserschreiben um einen zusätzlichen abregenden Strahlengang ergänzt werden, dessen Einfluss im Hinblick auf das Polymerisationsverhalten untersucht wurde.

Bei dem verwendeten (Negativ-) Photolack IP-L 780 konnte durch stimulierte Emission die Generierung von Radikalen unterbunden werden, indem die an- und abregenden Laserfokusse räumlich überlagert wurden. Dabei stellte sich heraus, dass ein relativ großer Intensitätsbereich den erwünschten Effekt hervorruft.

Die in der Fluoreszenzmikroskopie seit langem verwendeten Abregungsmoden (*doughnut* und *bottleshape*) konnten mithilfe von räumlichen Lichtmodulatoren und dem speziell für diesen Zweck entwickelten Programm zur PSF-Darstellung sehr gut erzeugt werden. Dabei fanden neben den Zernike-Polynomen auch inverse Gauß-Funktionen zur Aberrationskorrektur Anwendung. Auch sogenannte Multifokusse (lateral und axial) konnten durch eine geeignete Gewichtung der Zernike-Polynome zuverlässig generiert werden, wobei die dafür notwendigen Phasen- und Amplituden*pattern* mithilfe eines entsprechenden iterativen Algorithmus (GSA3D) berechnet wurden.

Der laterale Polymerisationsdurchmesser konnte sowohl durch die *doughnut*-Mode, als auch durch den lateralen Multifokus von 240 nm um ca. 50 % auf ungefähr 120 nm reduziert werden. Der stimulierende Teil der *doughnut*-Mode, der entlang der Schreibrichtung dem Polymerisationsfokus vorausseilt (oder hinterherläuft), führt zu keinerlei relevanten Unterschieden im Vergleich zum Multifokus.

Dies konnte zudem durch ein Experiment verifiziert werden, bei dem die An- und Abregungsfokusse entlang der Schreibrichtung um verschiedene Distanzen versetzt positioniert wurden. Ob der stimulierende Laser den Photolack räumlich (und damit zeitlich) einige hundert Nanometer (bzw. einige Millisekunden) vor oder nach dem anregenden beeinflusst, zeigt dabei keinerlei Unterschiede. Je größer der Versatz, desto geringer die stimulierende Wirkung. Demnach scheint der abregende Laser den Photoinitiator (DETC) zu stimulierter Emission zu bringen, bevor dieser seine absorbierte Energie zur Spaltung und damit zum Polymerisationsbeginn nutzen kann.

Der axiale Polymerisationsdurchmesser konnte sowohl mit der etablierten *bottleshape*-Mode, als auch mit dem hier entwickelten axialen Multifokus von ca. 400 nm um 50% auf unge-

fähr 200 nm reduziert werden. Bei Letzterem war der Intensitätsring in der xy -Ebene bei $z = 0$ deutlich stärker ausgeprägt als bei der *bottleshape*-Mode, was zu einer erhöhten lateralen Polymerisationsunterdrückung und damit zu einem schlechteren Aspektverhältnis führte. Nichtsdestotrotz konnte dadurch im Rahmen dieser Arbeit erstmals STED-DLW mittels räumlicher Lichtmodulatoren betrieben werden.

Die mit starren Phasenmasken bereits erreichten Linienabmessungen von bis zu 65 nm lateral und 180 nm axial konnten somit zwar nicht erreicht werden, jedoch ist in dieser Hinsicht eine deutliche Verbesserung gegenüber dem zuvor verwendeten normalen DLW unverkennbar. Leider zeigt die Kombination mit STED jedoch neue Herausforderungen auf. So wurde z.B. die Strukturqualität beim Anfahren und Abbremsen des Piezos enorm verschlechtert. Auch die Generierung mancher Abregungsmoden erwies sich als äußerst mühsam und zeitaufwendig. Aus diesem Grund wird in Zukunft ein automatisiertes Vorgehen bei der Aberrationskorrektur angestrebt, sowie eine aufeinander abgestimmte Ansteuerung der jeweiligen Laserleistungen. Der Strukturierungszeitaufwand aufgrund der verwendeten Geschwindigkeit von 100 $\mu\text{m/s}$ kann in Zukunft ebenfalls verringert werden, da das Auslenkverhalten der beiden Fokusse in einem Radius von 50 μm mittels Galvanospiegel-System weitestgehend gleich ist. Zu diesem Zweck müssen allerdings je nach verwendeter Geschwindigkeit die nötigen Laserleistungen ermittelt werden. Außerdem muss die räumliche Formkonstanz der An- und Abregungsmoden bei einer Auslenkung um bis zu 50 μm untersucht werden. Durch den Verzicht auf das Piezo-System würde sich das Problem der schlechten Qualität an den Strukturkanten eventuell erübrigen.

Zudem lässt sich durch die Verwendung räumlicher Lichtmodulatoren der Einsatz verwendeter Abregungsmoden weiter ausbauen. Axiale Multifokusse mit einer Halbwertslücke von unter 300 nm und einem Intensitätsminimum von unter 30% sind theoretisch kein Problem. Es gilt demnach, diese Moden zu generieren und auf deren Verbesserung hinsichtlich Linienbreite und -länge zu untersuchen. Ein Test zur Ermittlung des Signal zu Rausch Verhältnisses der jeweiligen Moden über den gesamten möglichen Bereich der stimulierten Emission würde beispielsweise stark zur Charakterisierung der Multifokusse beitragen.

Anhang

A: Programm zur Messung und Darstellung der PSF

Das im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Labview-Programm zur Messung und Visualisierung der Punktspreizfunktion gliedert sich grob in drei Teilbereiche: I) „General“, II) „Tracking“, III) „Scanning“.

Im ersten Bereich werden die allgemeinen Parameter festgelegt: Die Leistung der beiden Laser beim *tracking* und *scanning*, ob lediglich die drei Hauptachsen („Slice-Scan“) oder der gesamte Voxel („Voxel-Scan“) aufgenommen wird und welches Hologramm auf den SLM geladen wird. Zusätzlich können die Galvanospiegel und der Piezo auf deren Ausgangsposition zurückgesetzt werden („Laser-Reset“) und die Kamera ein- bzw. ausgeschaltet werden (*live-*

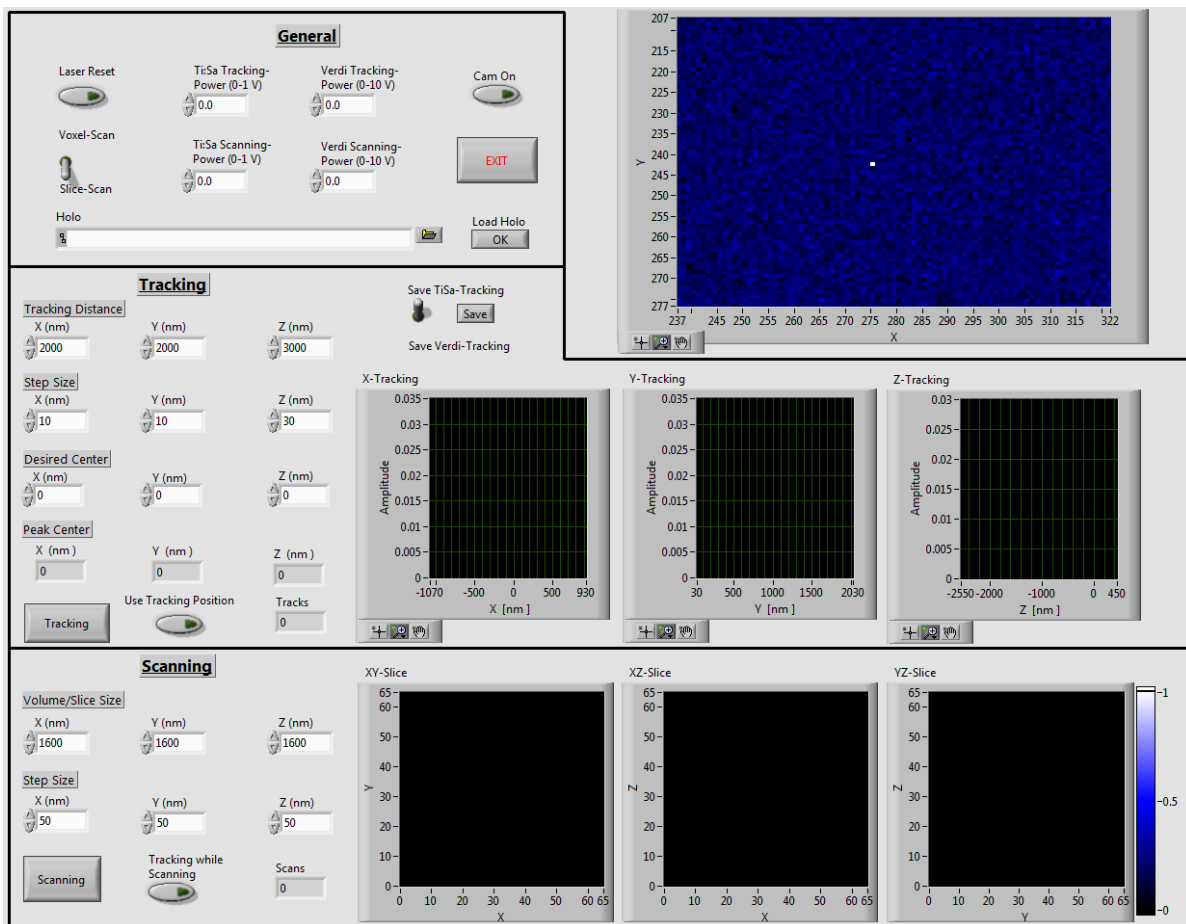


Abbildung 5.1: Oberfläche des Scan-Programms. Mithilfe dieses Labview-Programms werden die Galvanospiegel, sowie die Piezo-Bühne angesteuert, um die jeweilige PSF zu messen und darzustellen.

Bild erscheint rechts oben).

Im zweiten Teilbereich können die Einstellungen für das *tracking* vorgenommen werden. Die „*Tracking Distance*“ beschreibt die Länge der jeweiligen Hauptachse in Nanometern. Die „*Step Size*“ gibt dabei die Schrittweite und das „*Desired Center*“ den gewünschten Mittelpunkt an. Der „*Tracking*“-Button startet den Prozess und es wird entlang der drei Hauptachsen jeder Positionswert für die Galvanospiegel bzw. Piezo-Bühne in einen Spannungswert in Volt übersetzt. Der Umrechnungsfaktor beträgt dabei für die Galvanospiegel 0.021316729 V/m und für den Piezo 0,0666667 V/m. Dafür wird zunächst an die gewünschte *y*- und *z*-Stelle positioniert und im Anschluss entlang der *x*-Achse via Galvanospiegel mit der entsprechenden *step size* an jeder Position zehn Messwerte des reflektierten Lichts mit einer Photodiode detektiert und gemittelt. An diese Daten wird eine Gauß-Funktion gefittet, dessen Maximum in „*Peak Center*“ angezeigt wird. Sowohl der Fit, als auch die gemessenen Daten werden in dem „*X-Tracking*“-Diagramm geplottet. Für die beiden anderen Hauptachsen wird analog vorgegangen, wobei die Messung entlang der *z*-Achse nicht mittels Galvanospiegel, sondern mithilfe des Piezos erfolgt. Ist die Funktion „*Use Tracking Position*“ angewählt, wird nach jedem *tracking*-Vorgang das Maximum des Gauß-Fits als neuer Mittelpunkt definiert, wodurch ein Driften des Goldbeads kompensiert werden kann. Mithilfe des Schalters über dem „*X-Tracking*“-Diagramm kann bei der automatischen Speicherung der *tracking*-Daten zwischen „*TiSa*“ und „*Verdi*“ in der Namensgebung unterschieden werden. Die aktuelle Anzahl an *tracking*-Durchläufen wird in der Anzeige „*Tracks*“ dargestellt.

Im dritten Bereich werden die Parameter für das *scanning* festgelegt. „*Volume/Slice Size*“ gibt je nach *scan*-Modus (*slice*- oder *Voxel*) die gewünschte Größe entlang der drei Hauptachsen an und „*Step Size*“ ist analog zum *tracking* zu verstehen. Der „*Scanning*“-Button startet den Prozess und die Anzeige „*Scans*“ gibt die Anzahl durchgeführter *scans* wieder. Im „*Slice-Scan*“-Modus wird zunächst auf die kleinstmögliche *z*- und *y*-Koordinate positioniert, um dann in der entsprechenden Schrittweite die *x*-Achse entlang zu messen. Nachdem der maximale *x*-Wert erreicht ist, wird die nächste *y*-Koordinate vorgegeben und wieder entlang *x* gemessen. Erst wenn der letzte *y*-Wert ausgegeben wurde, wird auf der nächsten Ebene („*z-slice*“) von vorne begonnen. An jeder Position werden dabei zehn Messwerte aufgenommen und gemittelt. Die gesammelten Daten werden zum einen normiert auf das Maximum in den drei Diagrammen („*XY-Slice*“, „*XZ-Slice*“, „*YZ-Slice*“) dargestellt und zum anderen in einer Textdatei gespeichert.

Im „*Voxel-Scan*“-Modus hingegen wird mittels Piezo auf die erste (unterste) Ebene positioniert und die entsprechenden *xy*-Werte in einer Matrix gleichzeitig vorgegeben. Dafür wird die interne Uhr der verwendeten NI-Karte verwendet, die die erste Koordinatenvorgabe als *trigger* verwendet, um die Detektion des reflektierten Lichts zu starten. Es werden an jeder Position 200 Messwerte aufgenommen und die zweiten 100 zur Mittelung verwendet, da die Taktrate im Vergleich zum „*Slice-Scan*“-Modus deutlich erhöht wurde und die exakte Positionierung der Galvanospiegel abgewartet werden muss. Auf diese Weise wird eine Ebene nach der anderen ermittelt und die Querschnitte durch die drei Hauptachsen in den entsprechenden Diagrammen normiert auf das Maximum geplottet. Die Messzeiten von Volumenscans der Größe $2 \times 2 \times 2 \mu\text{m}^3$ bleiben durch diese Methode im Bereich weniger Minuten. Auch in diesem

scan-Modus werden die Rohdaten in einer Textdatei gespeichert.

Ist während des *scan*-Prozesses die Funktion „*Tracking while Scanning*“ angewählt, wird nach jedem *slice*-/Volumen-*scan* der *tracking*-Algorithmus ausgeführt, um auch während längerer *scan*-Zeiten das Driften des Goldbeads zu berücksichtigen.

Literatur

- [1] S. Maruo, O. Nakamura und S. Kawata, „Three-dimensional microfabrication with two-photon-absorbed photopolymerization“, *Optics Letters*, Vol. 22, Issue 2, pp. 132-134 (1997).
- [2] F. Klein, T. Striebel, J. Fischer, Z. Jiang, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener und M. Bastmeyer, „Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements“, *Advanced Materials*, Vol. 22, Issue 8, pp. 868-871 (2010)
- [3] J. Fischer, „Three-dimensional optical lithography beyond the diffraction limit“, Dissertation, Karlsruher Institut für Technologie (KIT) (2012).
- [4] N. Lindenmann, G. Balthasar, D. Hillerkuss, R. Schmogrow, M. Jordan, J. Leuthold, W. Freude und C. Koos, „Photonic wire bonds for single-mode chip-to-chip interconnects“, *Group IV Photonics (GFP)*, 2011 8th IEEE International Conference, pp. 380-382 (2011).
- [5] N. Lindenmann, I. Kaiser, G. Balthasar, R. Bonk, D. Hillerkuss, W. Freude, J. Leuthold, und C. Koos, „Photonic waveguide Bonds – a novel concept for chip-to-chip Interconnects“, *Optical Fiber Communication Conference*, p. PDPC1 (2011).
- [6] H.-B. Sun, S. Matsuo und H. Misawa, „Three-dimensional photonic crystal structures achieved with two-photon-absorption photopolymerization of resin“, *Applied Physics Letters*, Vol. 74, pp. 786-788 (1999).
- [7] S. Kawata, H. B. Sun, T. Tanaka und K. Takada, „Finer features for functional micro-devices“, *Nature*, Vol. 412, pp. 697–698 (2001).
- [8] M. Deubel, G. von Freymann, M. Wegener, S. Pereira, K. Busch und C. M. Soukoulis, „Direct laser writing of three-dimensional photonic-crystal templates for telecommunications“, *Nature Materials*, Vol. 3, pp. 444–447 (2004).
- [9] I. Staude, M. Thiel, S. Essig, C. Wolff, K. Busch, G. von Freymann und M. Wegener, „Fabrication and characterization of silicon woodpile photonic crystals with a complete bandgap at telecom wavelengths“, *Optics Letters*, Vol. 35, Issue 7, pp. 1094-1096 (2010).
- [10] F. Klein, T. Striebel, J. Fischer, Z. Jiang, C. M. Franz, G. von Freymann, M. Wegener und M. Bastmeyer, „Elastic fully three-dimensional microstructure scaffolds for cell force measurements“, *Advanced Materials*, Vol. 22, Issue 11, pp. 868-871 (2010).
- [11] F. Klein, B. Richter, T. Striebel, C. M. Franz, G. Freymann, M. Wegener und M. Bastmeyer, „Two-component polymer scaffolds for controlled three-dimensional cell culture“, *Advanced Materials*, Vol. 23, Issue 11, pp. 1341-1345 (2011).

- [12] A. M. Greiner, B. Richter und M. Bastmeyer, „Micro-Engineered 3D Scaffolds for Cell Culture Studies“, *Macromolecular Bioscience*, Vol. 12, Issue 10, pp. 1301-1314 (2012).
- [13] J. Serbin, A. Egbert, A. Ostendorf, et al. „Femtosecond laser-induced two-photon polymerization of inorganic-organic hybrid materials for applications in photonics“, *Optics Letters*, Vol. 28, Issue 5, pp. 301-303 (2003).
- [14] J. Fischer und M. Wegener, „Three-dimensional direct laser writing inspired by stimulated-emission-depletion microscopy“, *Optical Materials Express*, Vol. 1, Issue 4, pp. 614-619 (2011).
- [15] E. Abbe, „The Relation of Aperture and Power in the Microscope (continued)“, *Journal of the Royal Microscopical Society* 2, pp. 460-473 (1882).
- [16] J. Keller, A. Schönle und S. W. Hell, „Efficient fluorescence inhibition patterns for RESOLFT microscopy“, *Optics Express*, Vol. 15, Issue 6, pp. 3361-3371 (2007).
- [17] S. W. Hell und J. Wichman, „Breaking the diffraction resolution limit by stimulated emission: Stimulated-emission-depletion-microscopy“, *Optics Letters*, Vol. 19, Issue 11, pp. 780-782 (1994).
- [18] S. W. Hell und M. Kroug, „Ground-state depletion fluorescence microscopy, a concept for breaking the diffraction resolution limit“, *Applied Physics B.*, Vol. 60, Issue 5, pp. 495-497 (1995).
- [19] T. A. Klar und S. W. Hell, „Subdiffraction resolution in far-field fluorescence microscopy“, *Optics Letters*, Vol. 24, Issue 14, pp. 954-956 (1999).
- [20] T. A. Klar, S. Jakobs, M. Dyba, A. Egner, and S. W. Hell, „Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission“, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, Vol. 97, Issue 15, pp. 8206-8210 (2000).
- [21] Westphal V. und S. W. Hell, „Nanoscale Resolution in the Focal Plane of an Optical Microscope“, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 94, 143903 (2005).
- [22] K. I. Willig, S. O. Rizzoli, V. Westphal, R. Jahn und S. W. Hell, „STED microscopy reveals that synaptotagmin remains clustered after synaptic vesicle exocytosis“, *Nature*, Vol. 440, pp. 935-939 (2006).
- [23] S. W. Hell, „Far-field optical nanoscopy“, *Science*, Vol. 316, pp. 1153-1158 (2007).
- [24] E. Rittweger, K. Y. Han, S. E. Irvine, C. Eggeling und S. W. Hell, „STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution“, *Nature Photonics*, Vol. 3, pp. 144-147 (2009).
- [25] S. W. Hell, R. Schmidt und A. Egner, „Diffraction-unlimited three-dimensional optical nanoscopy with opposing lenses“, *Nature Photonics*, Vol. 3, pp. 381-387 (2009).

- [26] S. W. Hell, „Microscopy and its focal switch“, *Nature Methods*, Vol. 6, Issue , pp. 24-32 (2008).
- [27] D. Wildanger, J. Bückers, V. Westphal, S. W. Hell und L. Kastrup, „A STED microscope aligned by design“, *Optics Express*, Vol. 17, Issue 18, pp. 16100-16110 (2009).
- [28] R. Wollhofen, J. Katzmann, C. Hrelescu, J. Jacak und T. A. Klar, „120 nm resolution and 55 nm structure size in STED-lithography“, *Optics Express*, Vol. 21, Issue 9, pp. 10831-10840 (2013).
- [29] „The Nobel Prize in Chemistry 2014“, Nobelprize.org, Nobel Media AB 2014, 08.05.15, http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2014/.
- [30] J. T. Gould, D. Burke, J. Bewersdorf und M. J. Booth, „Adaptive optics enables 3D STED microscopy in aberrating specimens“, *Optics Express*, Vol. 20, Issue 19, pp. 20998-21009 (2012).
- [31] E. H. Waller, „Structured light in direct laser writing“, Dissertation, Technische Universität Kaiserslautern (2015).
- [32] „Erste Schritte in Richtung optischer topologischer Isolatoren durch direktes Laserschreiben“, Diplomarbeit, Technische Universität Kaiserslautern (2015).
- [33] „7-Diethylamino-3-thenoylcoumarin“, ChemicalBook, 12.05.15, http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB2342193_EN.htm.
- [34] „Pentaerythritol tetraacrylate“, ChemicalBook, 12.05.15, http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB9281648_EN.htm.
- [35] R. L. Puurunen, „Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process“, *Journal of Applied Physics*, Vol. 97, Issue 12, pp. 121301-52 (2005).
- [36] M. Goepfert-Mayer, „Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen“, *Annalen der Physik*, Vol. 9, pp. 273-294 (1931).
- [37] W. Kaiser und C. G. B. Garrett, „Two-photon excitation in $\text{CaF}_2\text{Eu}^{2+}$ “, *Physical Review Letters*, Vol. 41, Issue 2, pp.229-232 (1961).
- [38] R. Paschotta, „Optical Intensity“, *Encyclopedia of Laser Physics and Technology*, RP Photonics, 12.05.15, http://www.rp-photonics.com/optical_intensity.html.
- [39] P. Bouguer, „Essai d'optique sur la gradation de la lumière“, Paris, France: Claude Jombert, pp. 16-22 (1729).
- [40] J.H. Lambert, „Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae [Photometry, or, On the measure and gradations of light, colors, and shade]“, Augsburg (Augusta Vindelicorum), Germany: Eberhardt Klett, See especially p. 391 (1760).

- [41] Beer, „Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten“, Determination of the absorption of red light in colored liquids, *Annalen der Physik und Chemie*, Vol. 86, pp. 78-88 (1852).
- [42] H. Paul, „Auflösungsvermögen“ Lexikon der Optik (Online-Version), Spektrum Akademischer Verlag (2003), 12.05.15, <http://www.spektrum.de/lexikon/optik/aufloesungsvermoegen/257>.
- [43] G. Cox, „Optical Imaging Techniques in Cell Biology“, 1. Auflage, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, USA, S. 8–15 (2006).
- [44] G. Dammell, „Diazonaphthoquinone-based Resist“, 5. Auflage, SPIE-The International Society for Optical Engineering, Washington, USA, pp. 162-174 (1993).
- [45] B. Richards und E. Wolf, „Electromagnetic diffraction in optical systems II. Structure of the image field in an aplanatic system“, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences*, Vol. 253, Issue 1274, pp. 358-379 (1959).
- [46] C. M. Sparrow, „On spectroscopic resolving power“, *The Astrophysical Journal*, Vol. 44, pp. 76-86 (1916).
- [47] R. Barakat, „Application of Apodization to Increase Two-Point Resolution by the Sparrow Criterion. I. Coherent Illumination“, *Journal of the Optical Society of America*, Vol. 52, Issue 3, pp. 276-279 (1962).
- [48] X. Colonna de Lega und P. J. de Groot, „Lateral resolution and instrument transfer function as criteria for selecting surface metrology instruments“, *Imaging and Applied Optics Technical Papers, OSA Technical Digest (online)*, Optical Society of America, paper OTu1D.4 (2012).
- [49] T. Theis, D. Parr, P. Binks, J. Ying, K. E. Drexler, E. Schepers, K. Mullis, C. Bai, J. J. Boland, R. Langer, P. Dobson, C. N. R. Rao und M. Ferrari, „nan’o.tech.nol’o.gy n.“, *Nature Nanotechnology*, Vol. 1, pp. 8-10 (2006).
- [50] A. S. van de Nes, L. Billy, S. F. Pereira und J. J. M. Braat, „Calculation of the vectorial field distribution in a stratified focal region of a high numerical aperture imaging system“, *Optical Society of America*, Vol. 12, Issue 7, pp. 1281-1293 (2004).
- [51] B. Richards und E. Wolf, „Electromagnetic diffraction in optical systems. II. Structure of the image field in an aplanatic system“, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* 253, pp. 349-357 (1959).
- [52] E. Wolf, „Electromagnetic diffraction in optical systems. I. An integral representation of the image field“, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A, Mathematical and Physical Sciences* 253, pp. 358-379 (1959).
- [53] A. Einstein, „Zur Quantentheorie der Strahlung“, *Physikalische Gesellschaft Zürich. Mitteilungen*, Vol. 16, pp. 47-62 (1917).

- [54] A. Einstein, „Zur Quantentheorie der Strahlung“, *Physikalische Zeitschrift*, Vol. 18, pp. 121-128 (1917).
- [55] J. Fischer, T. J. A. Wolf, A.-N. Unterreiner und M. Wegener, „Depletion mechanisms in STED-inspired lithography“, *Conference on Lasers and Electro-Optics 2012*, OSA Technical Digest (online), Optical Society of America, paper CM4L.1 (2012).
- [56] J. Fischer, T. Ergin, G. von Freymann und M. Wegener, „Three-dimensional laser lithography with conceptually diffraction-unlimited lateral and axial resolution“, *CLEO:2011, Laser Applications to Photonic Applications*, OSA Technical Digest (CD), Optical Society of America, paper CML1 (2011).
- [57] J. Fischer, G. von Freymann und M. Wegener, „The materials challenge in diffraction-unlimited direct-laser-writing optical lithography“, *Advanced Materials*, Vol. 22, Issue 32, pp. 3578-3582 (2010).
- [58] Coherent Inc., „Operator’s Manual. Vitara Modelocked Ti:S Laser“, Manual, Part No. 1210871, Rev. AA (2011).
- [59] Coherent Inc., „Introducing the Verdi G10 technology proven in the most noise sensitive applications“, Manual, 18.05.15, <https://www.coherent.com/downloads/VerdiG10WhitePaperRevFINAL.pdf>.
- [60] Hamamatsu, „LCOS-SLM X10468 Series“, Manual.
- [61] B. E. A. Saleh und M. C. Teich, „Grundlagen der Photonik“, Wiley-VCH, pp. 20-32 (2003).
- [62] M. Pahlke, „Auslegung hocheffizienter, computergenerierter Beugungsstrukturen zur Strahlformung“, Dissertation, Universität Stuttgart (2000).
- [63] A. C. Teusdea1 und G. A. Gabor, „Additive Noise Robustness of Phase-Input Joint Transform Correlators in Face“, Intech, CC BY-NC-SA (2011).
- [64] F. Träger, „Handbook of Lasers and Optics“, Springer, Berlin (2007).
- [65] R. Juskaitis und T. Wilson, „The measurement of the amplitude point-spread-function of microscope objective lenses“, *J. of Microscopy*, Vol. 189, pp. 8-11, (1998).
- [66] A. Maurer, J. Zweck und U. T. Schwarz, „4-pi Mikroskopie“, Vorlesungsmaterial zum Ausbildungsseminar Mikroskopie, Universität Regensburg (2004).
- [67] T. Cremer und C. Cremer, „Verfahren zur Darstellung bzw. Modifikation von Objekt-Details, deren Abmessungen außerhalb der sichtbaren Wellenlänge liegen“, Deutsches Patentamt: Offenlegungsschrift vom 12. Oktober 1972 (1972).
- [68] T. Cremer und C. Cremer, „Considerations on a laser-scanning-microscope with high resolution and depth of field“, Institut für Humangenetik, Universität Freiburg (1978).

- [69] S. W. Hell „Double-confocal scanning microscope“, Patent: EP0491289 (A1)-1992-06-24 (1992).
- [70] S. W. Hell und E. H. K. Stelzer, „Properties of a 4Pi confocal fluorescence microscope“, *Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science, and Vision*, Vol. 9, Issue 12, pp. 2159-2166 (1992).
- [71] PhaseView, Get Lase User manual v.2.0.0.
- [72] M. Gu, „Advanced Optical Imaging Theory“, Springer, Berlin (2000).
- [73] E. H. Waller und G. von Freymann, „Multi foci with diffraction limited resolution“, *Optics Express*, Vol. 21, Issue 18, pp. 21708-21713 (2013).
- [74] R. Di Leonardo, F. Ianni, und G. Ruocco, „Computer generation of optimal holograms for optical trap arrays“, *Optics Express*, Vol. 15, Issue 4, pp. 1913-1922 (2006).
- [75] R. W. Gerchberg und W. O. Saxton, „A practical algorithm for the determination of the phase from image and diffraction plane pictures“, *Optik*, Vol. 35, Issue 2, pp. 237-246 (1972).
- [76] B. M. Hanser, M. G. L. Gustafsson, D. A. Agard, und J. W. Sedat, „Phase retrieval for high-numerical-aperture optical systems“, *Optics Letters*, Vol. 28, Issue 10, pp. 801-803 (2003).
- [77] B. M. Hanser, M. G. L. Gustafsson, D. A. Agard, und J. W. Sedat, „Phase-retrieved pupil functions in wide-field fluorescence microscopy“, *Journal of Microscopy*, Vol. 216, pp. 32-48 (2004).
- [78] Hitachi, „Hitachi SU8000 Family Cold-Emission FE-SEM“, Brochure, 01.06.2015, <http://hitachi-hta.com/sites/default/files/literature/SU8000FamilyBrochure.pdf>.
- [79] J. Fischer, T. Ergin und M. Wegener, „Towards diffraction unlimited threedimensional laser lithography“, *Proceedings of High Power Laser Ablation*, p. 91 (2012).
- [80] K. M. Ho, C. T. Chan, C. M. Soukoulis, R. Biswas und M. Sigalas, „Photonic band gaps in three dimensions: New layer by layer periodic structures“, *Solid State Communications*, Vol. 89, Issue 5, pp. 413-416 (1994)
- [81] M. Deubel, M. Wegener, S. Linden und G. von Freymann, „Angle-resolved transmission spectroscopy of three-dimensional photonic crystals fabricated by direct laser writing“, *Applied Physics Letters*, Vol. 87, 221104 (2005).
- [82] W. Haske, V. Chen, J. M. Hales, W. Dong, S. Barlow, S. R. Marder und J. W. Perry, „65 nm feature sizes using visible wavelength 3-D multiphoton lithography“, *Optics Express*, Vol. 15, Issue 6, pp. 3426-3436 (2007).

- [83] M. Thiel, J. Fischer, G. von Freymann und M. Wegener, „Direct laser writing of three-dimensional submicron structures using a continuous-wave laser at 532 nm“, Applied Physics Letters, Vol. 97, 221102 (2010).
- [84] G. von Freymann, A. Ledermann, M. Thiel, I. Staude, S. Essig, K. Busch und M. Wegener, „Three-dimensional nanostructures for photonics“, Advanced Functional Materials, Vol. 20, Issue 7, pp. 1038-1052 (2010).
- [85] M. Straub und M. Gu, „Near-infrared photonic crystals with higher-order bandgaps generated by two-photon photopolymerization“, Optics Letters, Vol. 27, Issue 20, pp. 1824-1826 (2002).
- [86] Bruker Optik, „Hyperion“, Benutzerhandbuch, 4. Auflage (2011).

Danksagung

In erster Linie bedanke ich mich bei Prof. Dr. Georg von Freymann für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu dürfen. Kritisches Hinterfragen, konstruktive Kritik und kontinuierliche Motivation nicht nur während der allwöchentlichen Gruppensitzungen haben mir bei der Anfertigung dieser Arbeit enorm geholfen.

Daneben gilt mein Dank Dr. Erik Waller, der in den vergangenen neun Monaten sehr viel Geduld, Kompetenz und Souveränität bewiesen hat und mir in einer Vielzahl von Stunden nahezu alle notwendigen theoretischen und experimentellen Fertigkeiten beigebracht hat.

Auch Michael Renner hat durch seine unzähligen Unterstützungen in experimentellen und theoretischen Methoden einen großen Teil zur Vollendung dieser Arbeit beigetragen. Besten Dank dafür.

Für gefühlt 100 untersuchten REM-Proben bedanke ich mich für die stets geduldige und hilfsbereite Bedienung des Rasterelektronenmikroskops bei Judith Katharina Hohmann, Christina Jörg, Michael Renner und Dr. Erik Waller (Nachnamen alphabetisch sortiert).

Außerdem möchte ich mich zusätzlich zu den bereits erwähnten Personen bei allen weiteren bedanken, die mich während der vergangenen Monate mit hilfreichen Diskussionen motiviert und/oder in zahlreichen Stunden Korrektur gelesen haben: Mona Kirstin Fehling, Christoph Reinheimer, Marc Vogel und Stefan Weber (Nachnamen alphabetisch sortiert).

Bei Jan-Martin Rämmer möchte ich mich für die große Hilfe in sämtlichen IT-Problemen herzlichst bedanken.

Mein Dank geht außerdem an Peter Frohnhöfer, der mir bei all meinen Konstruktionen mit Rat und Tat zur Seite stand und stets ein offenes Ohr für meine Probleme hatte. Auch Heike Buchinger hat durch eine Vielzahl anfälliger Verwaltungsarbeiten maßgeblich zu diesem Abschluss beigetragen. Vielen Dank dafür.

Dem gesamten NSC-Team (Dr.-Ing. Sandra Wolff, Dr. Bert Lägel, Dr. Thomas Löber und Christian Dautermann) möchte ich für die Möglichkeit der Benutzung von Sputteranlage, FIB und REM vielmals danken.

Nicht zuletzt gebührt meinen Eltern (Dagmar und Volker Hering), meinem Bruder (Dustin Hering), meiner Freundin (Friederike Kuhfuß) und allen Freunden für die permanente Unterstützung in jeglicher Form großer Dank. Ohne euch wäre es niemals zu dieser Arbeit gekommen!

Erklärung

Erklärung gem. § 16 Abs. 7 Diplomprüfungsordnung (DPO) Biophysik

Die Diplomarbeit mit dem Thema

„**Aufbau und Inbetriebnahme einer SLM-basierten STED-Lithographie**“,

abgegeben am **13.07.15** wurde am **13.10.14** von Herrn Prof. Dr. **Georg von Freymann** an mich ausgegeben und betreut.

Ich versichere, dass ich die Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Zum zweiten Gutachter gem. § 17 Abs. 2 DPO bitte ich Herrn Prof. Dr. **Artur Widera** zu bestimmen.

Unterschrift